Über einige neue ditertiäre Hydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

K. B. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 1. Juli 1918

von

Emmy Haas

aus Nürnberg.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Erlangen

K. B. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn

1918.

Meinen Eltern

Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Sie entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen, stets hilfsbereiten Leitung von Herrn Professor Dr. Heinrich Wieland, in dessen Arbeiten über die ditertiären Hydrazine sie sich einreiht. Ihm spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und ergebensten Dank aus.

Ferner danke ich Herrn Geheimrat Willstätter für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Die Verfasserin.

Inhaltsübersicht.

Einleitung 9
Überblick 13
Theoretischer Teil 15
Abschnitt I. Versuch zur Darstellung eines Tetraalkylhydrazins (aus Dicyklohexylamin) 15
Abschnitt II. Ditertiäre Hydrazine der heterocyklischen Reihe:
1. Hydrazine aus Tetrahydrochinolin, Tetrahydro-p-toluchinolin, Tetrahydro-p-methoxychinolin 17
Chinobenzidin 22
2. Tetrahydrazin aus Chinobenzidin 23
Abschnitt III. Ein Tetraarylhydrazin: Sym. p-Dimethoxy-p-bisdimethylamido-tetraphenylhydrazin 26
Nachtrag zu Abschnitt III: Versuche zur Darstellung des o,p-o',p'-Dimethylamido-diphenylamins 31
Experimenteller Teil 33
Abschnitt I. Versuche mit Dicyklohexylamin:
1. Nitrosamin und Versuch seiner Reduktion 33
2. Oxydation von Dicyklohexylamin 35
Abschnitt II.
A. Ditertiäre Hydrazine der Tetrahydrochinolinreihe und deren Säurespaltung 37
1. Darstellung der Hydrazine 37
2. Hydrazin aus Tetrahydrochinolin 38
3. Hydrazin aus p-Tolu-tetrahydrochinolin 40
4. Hydrazin aus Thallin (p-Methoxy-tetrahydrochinolin) . . 43
5. Thalloperazin 47
B. Benzidinumlagerung 48
1. Beim Tetraphenylhydrazin 48
2. Chinobenzidin 49
Dinitrosochinobenzidin 51
C. Tetrahydrazin aus Chinobenzidin 53
Anhang: Molekulargewichtsbestimmung von Diphenyl-dibiphenylen-bishydrazin 55

Abschnitt III. Sym. p,p'-Dimethoxy-p,p'-bisdimethylamido-tetraphenylhydrazin:

1. p-Methoxy-p-dimethylamidodiphenylamin 56
2. Darstellung des Hydrazins 57
3. Dissoziation des Hydrazins 60
   a) Subjektive Versuche 60
   b) Anlagerung von Stickoxyd an die Radikale 60
   c) Molekulargewichtsbestimmung des Hydrazins 61
4. Einige Reaktionen des Hydrazins 62

Nachtrag zu Abschnitt III. Versuche zur Darstellung von o,p-o',p'-Dimethylamidodiphenylamin 64

Einleitung.

Die Geschichte der ditertiären Hydrazine nimmt ihren Anfang mit der 1894 erfolgten Entdeckung des Phenyltrimethylhydrazins durch Harries[1]). Ein Jahr darauf erhielten Chattaway und Ingle Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazin[2]). Seinen weiteren bedeutenden Ausbau erfuhr das Gebiet der tetrasubstituierten Hydrazine durch die eingehenden Untersuchungen Wielands und seiner Schüler, die bald eine große Zahl neuer Vertreter ermittelten und deren Eigenschaften in umfassender Weise aufklärten. Es sind so bisher bekannt geworden: Tetraphenylhydrazin[3]), dessen sym. p-Dinitro- und p-Mononitroderivat[4]), Tetrabiphenylhydrazin[5]), sym. p-Ditolyl[6]) und p-Dianisyldiphenylhydrazin[7]), sym. p-Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin[8]), o-[9]) und p-Tetratolyl-[10]), p-Tetraanisyl[10]), p-Tetra-(dimethylamido)-tetraphenylhydrazin[11]), die neuerdings von Wieland und Albert aufgefundenen Bishydrazine: Diphenyl- und p-Ditolyldibiphenylenbishydrazin[12]), endlich noch die aliphatische Reste enthaltenden Gruppenglieder: Das oben erwähnte Phenyltrime-

1) B. 27, S. 696.
2) Chem. Soc. 67, S. 1090.
3) Loc. cit. und Wieland und Gambarjan, B. 39, S. 1500.
4) Diss. von Gambarjan, München 1907; Wieland und Roseeu, A. 392, S. 186.
5) Wieland und Süßer, A. 381, S. 217.
6) Diss. von Lecher, München 1913.
7) Wieland und Süßer, A. 392, S. 170.
8) Diss. von Schamberg, München 1917.
9) Wieland und Lecher, B. 45, S. 2600.
10) Diss. von Lecher, München 1913.
11) Wieland, B. 48, S. 1078.
12) Diss. von Albert, München 1916.

thylhydrazin, s-Dimethyl- und s-Diäthyl-diphenylhydrazin[13]), as-Diphenyl-dimethylhydrazin[14]) und Tetrabenzylhydrazin[14]), abgesehen von den Säurereste enthaltenden ditertiären Hydrazinen wie Formyldimethylphenylhydrazin[15]), Acetyldimethyl-phenylhydrazin[16]) und Tetraacetylhydrazin[17]).

Dieser ganzen Verbindungsklasse gemeinsam — mit Ausnahme allerdings von den durch Säuregruppen substituierten Derivaten und vom Tetrabenzylhydrazin — ist die Neigung zum Zerfall an der N-N-Bindung, die zu den interessanten Erscheinungen ihrer Säurespaltung und der Dissoziation des Moleküls in Reste von zweiwertigem Stickstoff Anlaß gibt.

Während vor den Entdeckungen Wielands an den ditertiären Hydrazinen die Existenz sicher bewiesener sogenannter freier Radikale mit organischen Substituenten auf die Triarylmethyle beschränkt war, die im Tribiphenylmethyl Schlenks[18]) einen hervorragenden Vertreter fanden, gewann sie nunmehr Ausdehnung auf ein neues weites Gebiet.

Dabei ergaben sich unerwartete Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Zusammensetzung des Moleküls. Für das beim Hexabiphenyläthan in so hohem Maße vorhandene Bestreben in seine Radikale zu zerfallen stellte Schlenk die einleuchtende Erklärung auf, die Inanspruchnahme der verfügbaren Kohlenstoffvalenz durch die großen Biphenylmoleküle lasse nur einen geringen Restbetrag zu weiterer Absättigung übrig, der natürlich nur einen schwachen Zusammenhalt bewirken könne. Das Verhalten der ditertiären Hydrazine bot jedoch ein ganz anderes Bild. In der gründlich erforschten aromatischen Reihe zeigte sich keineswegs die Belastung des Moleküls sondern lediglich die verschiedene Basizität verbunden mit dem Ort der Substituenten am Benzolkern für die Dissozi-

---

13) Wieland und Fressel, A. 392, S. 134; Diss. von Fressel, München 1912.

14) Diss von Schamberg, München 1917. S. a Wieland: „Die Hydrazine", Stuttgart 1913, S. 62.

15) Harries, B. 27, S. 697.

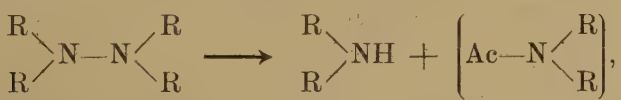
16) E. Fischer, A. 239, S. 251.

17) Stollé, B. 32, S. 796.

18) Schlenk, Weickel und Herzenstein, A. 372, S. 1.

ationstendenz maßgebend, die nämlich durch negative Gruppen herabgesetzt und durch positive, besonders in der dem Stickstoff benachbarten o-Stellung, erhöht wird. Es stuft sich so die Festigkeit, mit der die beiden Reste der genannten Hydrazine aneinanderhaften, von den sehr beständigen Nitroderivaten bis zu dem äußerst empfindlichen Tetra-(dimethylamido)-tetraphenylhydrazin ab. Die gemischt aromatisch-aliphatischen und rein aliphatischen Hydrazine, deren Basizität durch Alkylgruppen besonders gesteigert ist, fallen jedoch, wie sich zeigte, nicht in den Rahmen dieser Regel. Das Phenyltrimethylhydrazin von Harries geht aus einer Destillationstemperatur von 94°, s-Dimethyl- und Diäthyldiphenylhydrazin gehen sogar aus einer solchen von 140° zum Teil unzersetzt hervor, as-Dimethyl-diphenylhydrazin verträgt dreistündiges Kochen in Xylol ohne wesentliche Veränderung, das rein aliphatisch substituierte Tetrabenzylhydrazin endlich widersteht einer Spaltung seines Skeletts selbst durch konz. Salzsäure im Einschlußrohr bei 160°, wodurch lediglich die Benzylgruppen losgerissen werden.

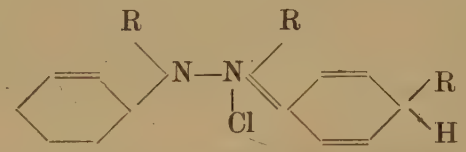
Die Resistenz gegen Säurewirkung teilen mit ihnen nur die beiden oben erwähnten Nitrotetraphenylhydrazine, die allerdings durch konz. Schwefelsäure auch verändert werden. Alle übrigen — für die Bishydrazine liegt noch keine nähere Untersuchung vor — erleiden dabei Aufsprengung der N-N-Brücke, das Tetra-(dimethylamido)-tetraphenylhydrazin wird infolge von Salzbildung an seinen Dimethylamidogruppen vor weiterer Wirkung der Säuren geschützt. Diese vollzieht sich (bei den anderen Hydrazinen) nach dem Schema:



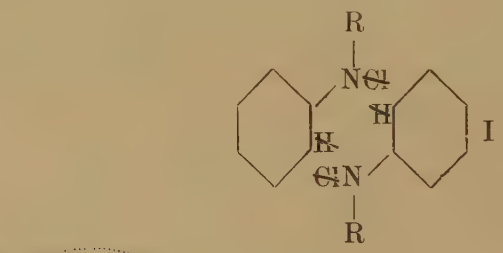
wobei das letztere Produkt auf Grund seiner außerordentlichen Reaktionsfähigkeit sofortige Umwandlung erfährt: Kondensation, Kernwanderung des Säurerestes oder auch beides zugleich. Der eigentliche Reaktionsmechanismus beruht, wie Wieland [20]) zeigte,

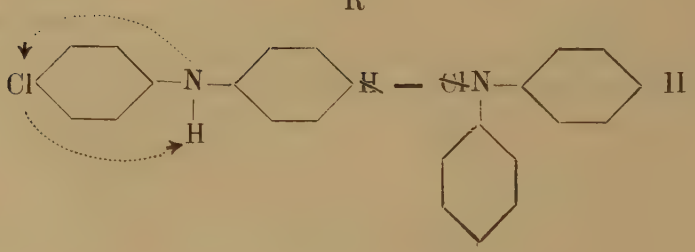
19) Ac = Säurerest.
20) B. 40, S. 4260.

auf primärer Bildung interessanter labiler Additionsprodukte, die wegen ihrer tiefen Farben nur durch folgende chinoide Struktur mit intramolekular merichinoidem Prinzip formuliert werden konnten, nachdem ihre Zusammensetzung analytisch erwiesen war:

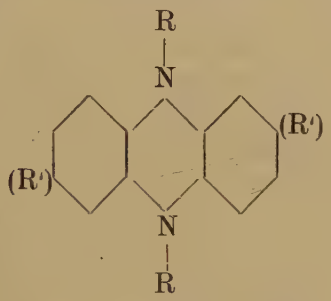


(Sie wurden entsprechend dem genannten Prinzip bisher nur bei Gegenwart von mindestens zwei Benzolkernen in sym. Verteilung beobachtet.) Diese unbeständigen Chinolimmoniumsalze mit Halogenwasserstoffsäure oder Halogeniden zerfallen je nach der Natur der Addenden und des Lösungsmittels - in Wasser augenblicklich - mehr oder weniger schnell in sekundäres Amin und den zuerst anzunehmenden sek. Halogenstickstoff. Sofern er sich nicht durch Kernwanderung des Säurerestes stabilisiert, greift er sofort in den Benzolkern eines zweiten gleichartigen Spaltstücks ein das daneben gebildete sek. Amin tritt immer als solches auf — und zwar erfolgt dies, wie Wieland zeigte, in zweierlei Weise, entweder an der in Bezug auf das Stickstoffatom o- (I) oder p-ständigen (II) Stelle.





Bei freier p-Stellung aller 4 Benzolkerne, also beim Tetraphenylhydrazin, überwiegt deren Einfluß gegenüber der o-Stellung so, daß Wieland und Gambarjan [21]) als Ergebnis ihrer Spaltung mit ätherischer Salzsäure quantitativ ein p-Kondensationsprodukt erhielten (p-Cl-Anilido-triphenylamin). Bei allen anderen Hydrazinen waren die isolierbaren Endprodukte der Spaltung die durch o-Kondensation entstandenen sogenannten Perazine:



Im Falle unbesetzter p-Stellung mindestens je eines Benzolkernes an jedem Stickstoffatom ließ sich aber auch eine ganz andere Wirkung der Säure voraussehen, über deren Vollzug man noch keinerlei Anhaltspunkte besitzt: Es ist die beim Hydrazobenzol so leicht erfolgende Benzidinumlagerung, die bisher nur am Tetraphenylhydrazin festgestellt wurde.

Überblick.

Es schien von Interesse in der noch wenig erforschten Reihe der ditertiären Hydrazine mit aliphatischen Substituenten weitere Erfahrungen zu sammeln.

Ich versuchte deshalb zunächst dem im Tetrabenzylhydrazin vorliegenden einzigen rein aliphatischen Derivat einen gleichartigen Vertreter ausgehend von Dicyklohexylamin an die Seite zu stellen. Der zuerst eingeschlagene bei Dialkylaminen bisher allein mit Erfolg beschrittene Weg über das Tetrazen wurde bald verlassen, da schon eine befriedigende Gewinnung des sek.-

21) B. 39, S. 1500; Diss. von Gambarjan, München 1907.

asym. Hydrazins aus dem Nitrosamin an dessen Beständigkeit scheiterte. Auch die Oxydation in neutraler Lösung bewirkte nicht Bildung des Hydrazins sondern Aufspaltung eines Cyklohexylkerns.

Dagegen gelang es die gemischt aromatisch-alphatischen ditertiären Hydrazine durch drei neuartige Vertreter der heterocyklischen Gruppe zu vermehren: Das Hydrazin aus Tetrahydrochinolin, dessen p-Methyl- und p-Methoxy-Derivat. Im Vergleich zu den vorher bekannten Alkyl-Arylhydrazinen zeigen sie die Variation der Ringschließung ihrer Alkylgruppen, die ihre Stabilität gegenüber Dissoziation erhöht. Durch Säuren aber wird ihre Stickstoffbindung leicht gesprengt. In Konkurrenz mit der spaltenden Wirkung der Säure tritt bei N,N'-Ditetrahydrochinolyl Umlagerung zum Benzidin. Eine Untersuchung seiner Oxydation in neutraler Lösung, die entweder das Diphenochinondiimin oder das Bishydrazin erwarten ließ, ergab Bildung eines Tetrahydrazins. Dies dissoziiert ebenso schwer wie die einfachen Hydrazine in seine freien Radikale.

Endlich stellte ich ein weiteres rein aromatisches ditertiäres Hydrazin dar, das sym. p,p'-Dimethoxy-p,p'-bisdimethylamidotetraphenylhydrazin, das infolge der Substitution der Benzolkerne mit positiven Gruppen in hohem Grade in Reste von Diarylstickstoff gespalten ist.

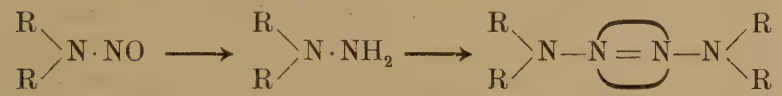
Im Anschluß hieran unternommene Versuche zur Gewinnung des o,p-o',p'-Tetramethyldiamidodiphenylamins, um daraus das noch basischere und darum noch labilere Hydrazin zu erhalten, schienen über den dem Bindschedler'schen Grün analogen Farbstoff leicht zum Ziele zu führen, verliefen jedoch negativ und konnten in anderer Richtung nicht mehr fortgesetzt werden.

Theoretischer Teil.

Abschnitt I.

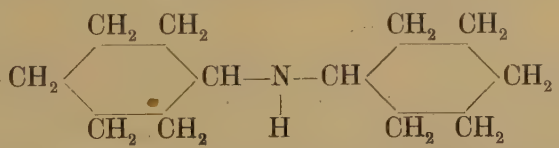
Versuch zur Darstellung eines Tetraalkylhydrazins (aus Dicyklohexylamin).

Von den bisher versuchten Verfahren zur Gewinnung ditertiärer Hydrazine mit aliphatischen Substituenten ausgehend von einem sekundären Amin brachte bisher nur der Weg über Nitrosamin, sek. asym. Hydrazin, Oxydation desselben zu Tetrazen und Abspaltung des Azostickstoffs bei sym. Dimethyl- und sym. Diäthyldiphenylhydrazin [1]) Erfolg.



Die dabei frei werdenden Radikale lagerten sich teilweise wenigstens zum Hydrazin zusammen, ihre Hauptmenge allerdings verfiel der Zersetzung.

In der Absicht, auch für ein rein aliphatisches sek. Amin — als solches kann das Dicyklohexylamin gelten —

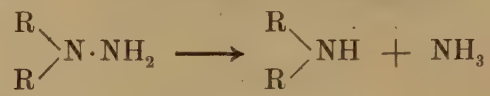


nach diesem Vorbild zum Ziel zu gelangen, versuchte ich zunächst die Reduktion des erhaltenen Nitrosamins nach der Methode von E. Fischer [2]) mit Zinkstaub und Eisessig. Da dabei das Hy-

1) Wieland und Fressel, A. 392, S. 134.

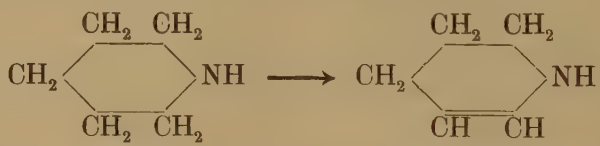
2) B. 8, S. 1588; B. 9, S. 111; B. 11, S. 2206; A. 190, S. 67; A. 199, S. 281.

drazin nur in sehr geringer Menge auftrat, konnte man eine besondere Widerstandsfähigkeit des Nitrosamins gegen die anzuwendenden Reduktionsmittel vermuten, so daß es von ihnen nur wesentlich angegriffen würde bei einer Temperatur, durch die das viel reduktionsfähigere Hydrazin unter weiterer Wasserstoffaufnahme in Ammoniak und sek. Amin zerfallen mußte:

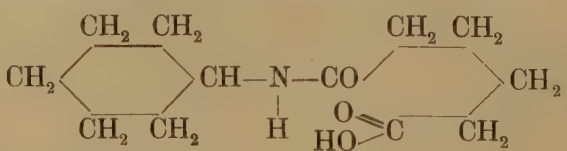


In der Tat ließ selbst 20 Minuten langes Erhitzen mit den erwähnten Reduktionsmitteln auf 80° einen ziemlichen Teil des Nitrosamins unverändert. Der großen Beständigkeit der Nitrosogruppe entsprechend scheint sie sich in besonders gesättigtem Zustand zu befinden, was in der vollständigen Farblosigkeit des Nitrosamins zum Ausdruck kommt.

Diese wenig aussichtsreichen Versuche wurden daher aufgegeben und die Anwendbarkeit der nach den vorausgegangenen Erfahrungen bei aliphatischen Aminen allerdings nicht ermutigenden direkten Oxydation auch in diesem Fall geprüft (mit Silberoxyd in Äther und Kaliumpermanganat in Azeton). Leider trat auch hierbei das Hydrazin nicht auf. Die Oxydation greift vielmehr in einen hydrierten Kern ein, ebenso wie es Wieland und Schamberg am Piperidin festgestellt hatten[3]):



und führt schließlich zu völliger Aufsprengung desselben. Es entsteht so als faßbares Hauptprodukt der Oxydation das einseitige Cyklohexylamid der Adipinsäure:



3) Diss. von Schamberg, München 1917, S. 31.

Seine Zusammensetzung und Konstitution waren durch Analyse, Bestimmung des Äquivalentgewichtes mittelst Titration und durch Verseifung leicht zu erkennen.

Abschnitt II.

Ditertiäre Hydrazine der heterozyklischen Reihe.

1. Hydrazine aus Tetrahydrochinolin, Tetrahydro-p-toluchinolin, Tetrahydro-p-methoxychinolin.

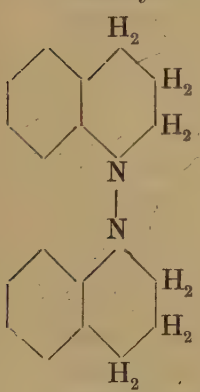
Die Oxydation sekundärer Amine mit Permanganat in Azetonlösung zu den ditertiären Hydrazinen, die schon einen so reichen Ertrag an Tetraarylhydrazinen geliefert, bei Aryl-Alkyl- und Dialkylaminen aber bisher nicht den auf sie gesetzten Erwartungen entsprochen hatte, erwies sich nun auch für folgende drei „gemischt aromatisch-aliphatischen" Amine, das Tetrahydrochinolin, das p-Tolu- und p-Methoxy-tetrahydrochinolin als geeignet.

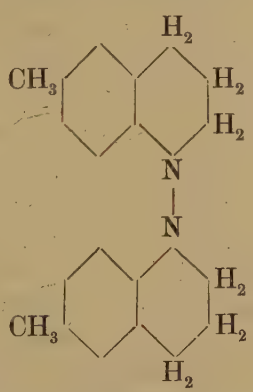
Die Hydrazine bilden sich dabei zu durchschnittlich 40%. Silberoxyd führt auch zu ihnen, ist aber viel weniger wirksam.

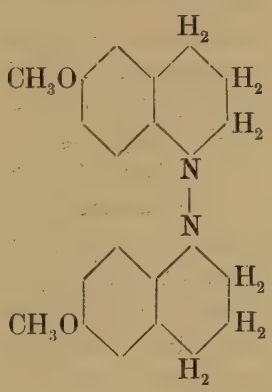
Alle 3, das

N,N'-Ditetrahydrochinolyl

dessen p,p'-Methyl und p,p'-Methoxylderivat







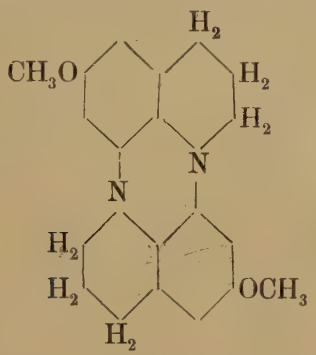
sind schön kristallisierte farblose Körper.

Ihre Zugehörigkeit zur gemischt aromatisch-aliphatischen Reihe drückt sich in ihrem geringen Dissoziationsbestreben aus. Sie stellen sich darin viel mehr als den ihnen am ähnlichsten

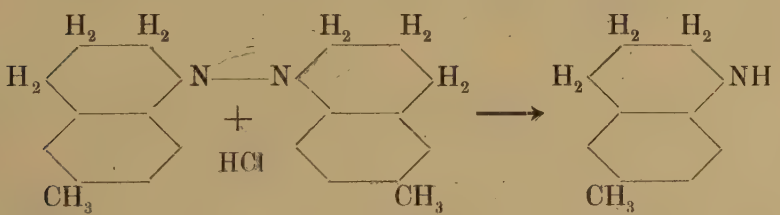
konstituierten sym. Diäthyl- und sym. Dimethyldiphenylhydrazin dem wesentlich beständigeren asym. Dimethyldiphenylhydrazin an die Seite. Wie dieses durch dreistündiges Kochen in Xylol nur geringe Veränderung erleidet, (die sich ja über die Zwischenstufe der freien Radikale vollzieht), lassen jene erst bei der Siedetemperatur des Benzoesäurerestes Dissoziation erkennen. Die hellgelbe Lösungsfarbe vertieft sich dabei in braungelb. Ein Rückgang derselben findet beim Erkalten nur nach kurzer Erhitzungsdauer und dann nur teilweise statt. Es konnte ja auch nach den bisher durchgehend gemachten Erfahrungen nur ein geringer Teil der Radikale bei einer ihrer Existenz so gefährlichen Temperatur unverändert bleiben. Ein Versuch ihrer Festhaltung durch Stickoxyd ließ deshalb nur eine minimale Ausbeute erwarten und hätte natürlich erst recht kein auch nur annähernd quantitatives Maß für die Stärke der Dissoziation liefern können. Ein solcher Versuch unterblieb daher. Jedenfalls war aber gezeigt, daß durch die Ringschließung der Alkylgruppen die Beständigkeit des Moleküls im Vergleich zu sym. Diäthyl- und Dimethyldiphenylhydrazin (ebenso wie bei asym. Dimethyldiphenylhydrazin durch die asym. Anordnung des Moleküls) bedeutend erhöht wird. Die positiven p-Gruppen im Benzolkern haben keinen erkennbaren Einfluß auf die Stärke der Dissoziation. Die für die Tetraarylhydrazine geltende Gesetzmäßigkeit ist also vorläufig nicht auf die heterocyklische Reihe auszudehnen.

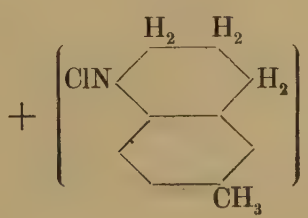
Der typische Hydrazincharakter der einem Zerfall in Reste zweiwertigen Stickstoffs so widerstrebenden Klassenvertreter gibt sich dagegen in ihrem Verhalten gegen Säuren kund. Diese vermögen den Zusammenhalt ihrer N-N-Bindung zu lösen. Es entstehen dadurch einerseits die entsprechenden sekundären Amine. Für das formal anzunehmende zweite Spaltstück, den sekundären Halogenstickstoff (bei Anwendung von Halogenwasserstoffsäure), ließen sich außer den verschiedenen Möglichkeiten der intramolekularen Stabilisierung (Kernwanderung, Halogenwasserstoffabspaltung) bei N, N'-Ditetrahydrochinolyl o- und p-Kondensation, bei seinen p-substituierten Abkömmlingen nur o-Kondensation zu den Perazinen voraussehen.

Auf diese deutete bei den letzteren beiden Hydrazinen die vielen Azinsalzen eigene charakteristische Fluoreszenz ihrer Spaltlösungen hin. In der Tat konnte das vom p-Methoxytetrahydrochinolin sich ableitende Perazin isoliert werden.

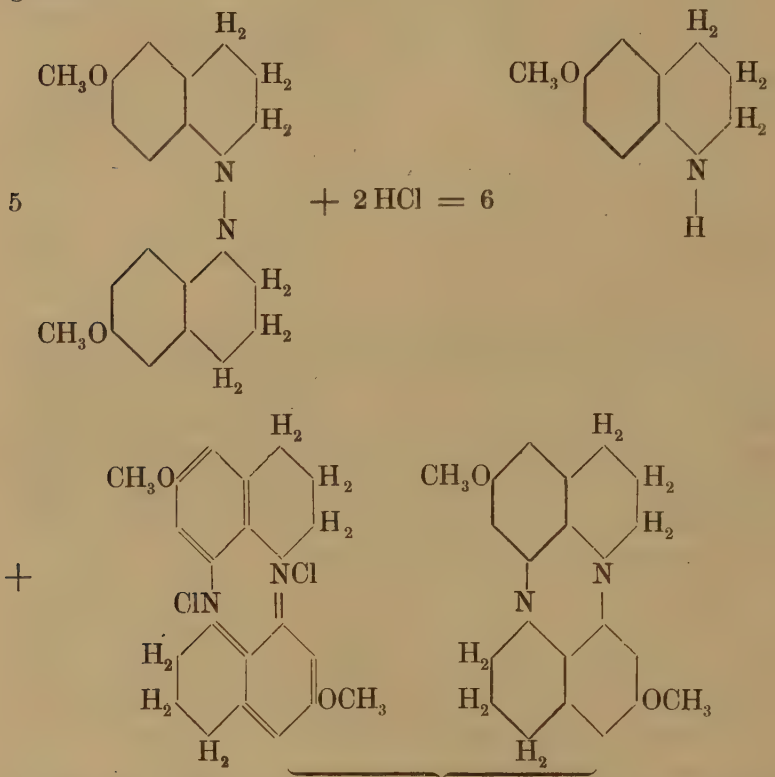


Übrigens verläuft die Einwirkung der Säure auf die zwei p-substituierten Hydrazine trotz der dabei sich zeigenden ähnlichen Farberscheinungen nicht vollkommen gleich. Während aus Tetrahydrotoluchinolin-Hydrazin die ihm zugrunde liegende Base zu genau 50 % hervorgeht, beträgt deren Menge bei N,N'-Dithallyl quantitativ 66%. Im ersteren Falle findet also einfache Spaltung des Hydrazins statt:





in letzterem zugleich eine Oxydationswirkung. Vermutlich verursacht sie Bildung des merichinoiden Perazinsalzes; einen chlorhaltigen Körper (bei Anwendung von Salzsäure), wie solche bei anderen Hydrazinen beobachtet wurden [4]), erzeugt sie nicht. Der Hauptvorgang wird durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt:



Der geringe Überschuß der gewogenen Base (= 66%) gegenüber der aus der Gleichung hervorgehenden Menge (= 60%) ist auf eine nicht aufgeklärte Oxydationswirkung zurückzuführen.

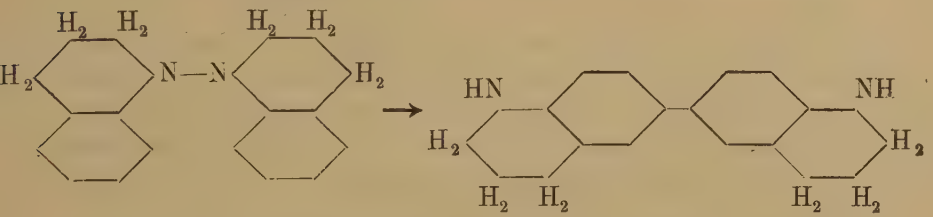
Das Verhalten des Hydrazins aus Tetrahydrochinolin gegen Säuren ist wesentlich verschieden von dem seiner p-substituierten Abkömmlinge. Durch konzentrierte Säuren allerdings wird wie bei diesen die Stickstoff-Stickstoffbindung gelöst. (Eine

4) Vgl. z. B. Wieland, B. 41, S. 3478: Dichlortolazin.

nähere Untersuchung der hierbei neben Tetrahydrochinolin entstehenden Körper unterblieb wegen deren wenig erfreulicher Beschaffenheit.) Verdünnten Säuren gegenüber jedoch zeigt sich bei N,N'-Ditetrahydrochinolyl der entscheidende Einfluß der freien p-Stellen der Benzolkerne.

Während nämlich die Hydrazine aus p-Tolu- und p-Methoxytetrahydrochinolin von verdünnter Salzsäure mit allmählicher, aber sichtbar fortschreitender Farbvertiefung angegriffen werden, — die wieder rascher beim Methoxy- wie beim Methyl-Derivat erfolgt —, läßt sie N,N'-Ditetrahydrochinolyl selbst nach mehrtägigem Stehen völlig unverändert. Diese Tatsache wirft ein Licht auf den auch hier höchstwahrscheinlich über primäre Chinolimmoniumadditionssalze[5]) sich vollziehenden Spaltungsverlauf, deren Bildung ja durch Paragruppen begünstigt wird. Tetraphenylhydrazin erweist sich einer Aufsprengung seines Moleküls durch verdünnte Säure ebenfalls sehr schwer zugänglich, wie mehrere mit ihm angestellte Versuche dartaten.

Die geringe Neigung des N,N'-Ditetrahydrochinolyls zur Säurespaltung gegenüber seinen beiden Abkömmlingen offenbarte ein weiterer Vergleich mit ihnen. Behandelt man nämlich die drei Hydrazine in analoger Weise mit verdünnter (7%iger) Salzsäure, so erleiden diese quantitativen Zerfall des Moleküls, während jenes fast vollständig von einer Benzidinumlagerung in Anspruch genommen wird:



Die bei allen Hydrazinen mit zwei symmetrisch verteilten p-freien Benzolkernen mögliche Reaktion scheint also unter den angegebenen Bedingungen bei schwach dissoziierten Derivaten begünstigt. Sie wurde bisher jedoch nur am Tetraphenylhydrazin

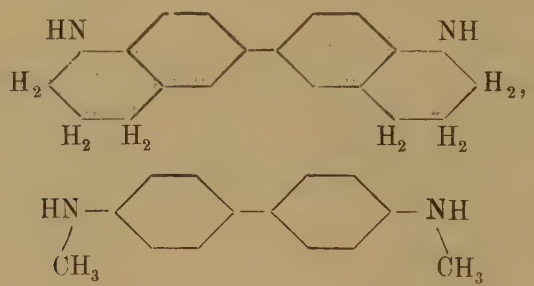
5) Wieland, loc. cit.

beobachtet[6]). Da Wieland und Gambarjan bei ihrer quantitativen Spaltung desselben mit ätherischer Salzsäure das Benzidin nur in ganz verschwindender Menge (= 0,4 %) erhalten hatten, versuchte ich mit wässeriger Salzsäure eine ebenso glatte Umlagerung wie bei N,N'-Ditetrahydrochinolyl zu erzielen. Unter den dort angewandten Bedingungen wurde jedoch das Tetraphenylhydrazin kaum verändert; deshalb bediente ich mich nach einigen Vorversuchen gut dreimal stärker konzentrierter (25 %iger) Salzsäure, die natürlich für die Benzidinbildung weniger vorteilhaft war, aber immerhin diese zu 7—8 % bewirkte.

Semidinumlagerung konnte bei den drei Hydrazinen der Tetrahydrochinolinreihe nicht konstatiert werden.

Chinobenzidin.

Das Chinobenzidin steht konstitutionell dem Dimethylbenzidin von Willstätter und Kalb[7]) sehr nahe.



Auch in seinem Verhalten gegen Oxydation in saurer Lösung schließt es sich an dieses an: Die beiden merichinoiden und holochinoiden Salze haben dieselben Farbtöne. Ein Unterschied zwischen ersteren besteht nur darin, daß das des Chinobenzidins von überschüssiger Mineralsäure wesentlich leichter gespalten wird.

Von großem Interesse war die Frage, ob sich die Analogie beider Benzidine auch auf die neutrale Oxydation ausdehnt.

---

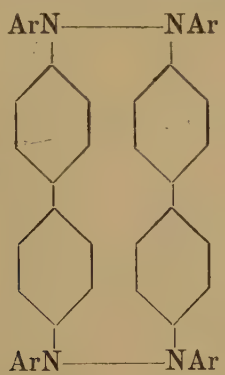
6) Wieland und Gambarjan, B. 39, S. 1500; Diss. von Gambarjan, München 1908.

7) B. 37, S. 3761.

2. Tetrahydrazin aus Chinobenzidin.

Wie die Arbeiten von Willstätter[8]) zeigten, liefert die Dehydrierung von Phenylendiaminen Chinondiimine. Auch für ein Diphenochinondiamin, das Benzidin selbst, stellten Willstätter und Kalb[9]) das Diimin als erstes Reaktionsprodukt fest. — Dimethylbenzidin bildet mit Silberoxyd einen dunkelroten Oxydationskörper[10]), dessen Farbe nur von chinoider Struktur herrühren kann, also dem Dimethyl-diphenochinondiimin angehören muß, da bei ihm eine Polymerisation zu einem anderen farbgebenden Komplex wie bei Diphenochinondiimin zum Diaminoazobiphenyl ausgeschlossen ist.

Eine neuartige Erscheinung zeigte sich bei der von Wieland und Albert untersuchten Dehydrierung zweier disekundärer Diaryl-Benzidine[11]), des Diphenyl- und Ditolylbenzidins. Sie lieferte nicht die zu erwartenden Chinondiimine, für deren primäre Entstehung sich auch kein Anhaltspunkt bot, sondern die einer wahrscheinlich unmittelbaren Polymerisation der Radikale ihre Entstehung verdankenden Bishydrazine. Ihre Konstitution wurde von Wieland mit Albert einwandfrei bewiesen.



8) Willstätter und Mayer, B. 37, S. 1494; Willstätter und Pfannenstiehl, B. 37, S. 4605; B. 38, S. 2244, 2348.

9) B. 39, S. 3474.

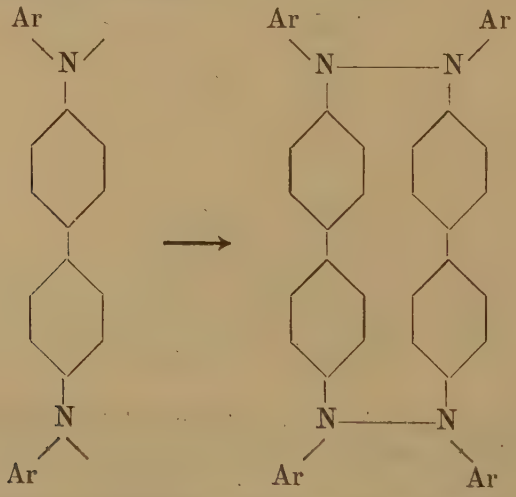
10) S. a. Bandrowski, M. 8, S. 480: Gefärbtes Oxydationsprodukt aus Diphenyl-p-phenylendiamin.

11) Diss. von Albert, München 1916.

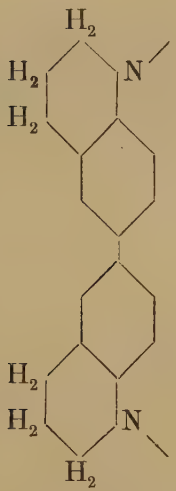
Die Molekulargröße war noch nicht bestimmt. Ich prüfte sie daher an einem frisch dargestellten Präparat von Diphenyl-dibiphenylen-bishydrazin. Sie hatte denn auch den erwarteten Wert.

Was ergab sich nun bei der Dehydrierung von Chinobenzidin? Ebenso wie bei Diphenyl- und Ditolylbenzidin ein nicht farbiger Körper. Eine nähere Betrachtung macht auch plausibel, warum nicht das Chinondiimin wie bei Dimethylbenzidin entsteht.

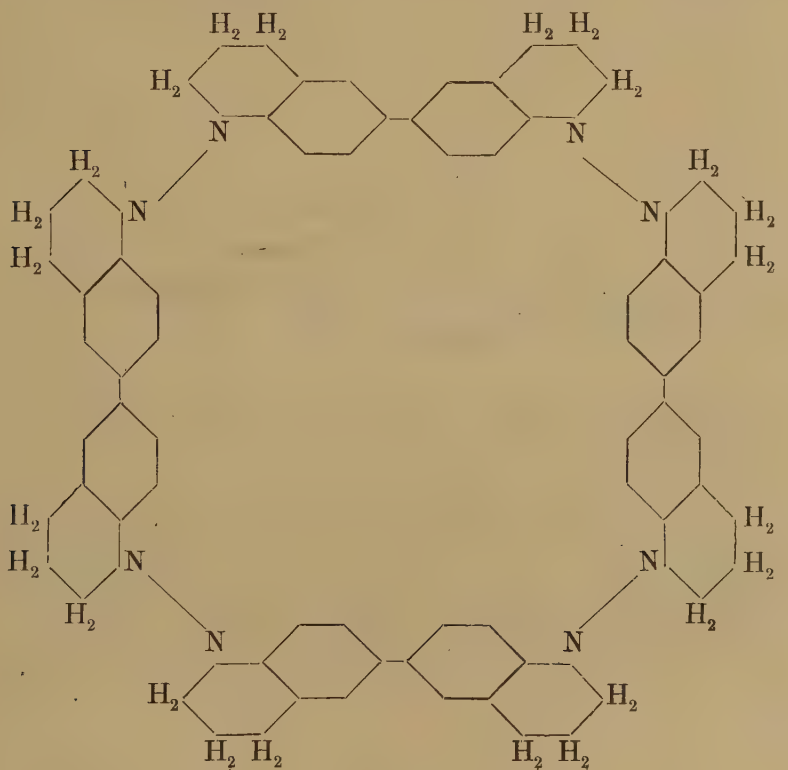
Setzt nämlich schon der durch aromatische Kerne belastete Stickstoff in den aus Diphenyl- und Ditolylbenzidin bei der Wegnahme zweier Wasserstoffatome entstehenden Radikalen unter den angewandten Bedingungen seiner Drehung zu chinoider Bindung Widerstand entgegen,



so scheint diese in dem entsprechenden Rest des Chinobenzidins noch mehr behindert durch die Verankerung des Stickstoffs im aliphatischen Chinolinkern:



Er führt nicht einmal die kleine zur Bildung eines Bishydrazins nötige Verlagerung seiner frei gewordenen Valenz aus, sondern sättigt sich auf die ihm natürlichste Weise zum Tetrahydrazin:



Die Konstitution dieses Körpers wurde bewiesen durch Molekulargewichtsbestimmung, Reduktion durch Zinkstaub und Säure, die das Chinobenzidin zurücklieferte, und durch Nachweis seiner Dissoziationsfähigkeit. Diese ist ebenso gering wie bei dem einfachen Hydrazin aus Tetrahydrochinolin, tritt nämlich noch nicht beim Kochen in Xylol, sondern erst in Benzoesäureester hervor. Die Farbe der hellgelben Lösung wird hier wie dort braungelb und geht nach kurzem Erhitzen beim Erkalten teilweise zurück. Auch über die geringen Aussichten der Anlagerung von Stickoxyd zum objektiven Naehweis der Radikale gilt das dort Gesagte.

Zur Prüfung der Zerfallstendenz des Nitrosamins wurde dies jedoch aus dem Chinobenzidin dargestellt. Nach einer von Wieland aufgefundenen allgemeinen Reaktion spalten sekundäre p-Dinitrosodiamine beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln Stickoxyd ab unter Bildung von Chinondiiminen. Die Entwicklung von Stickoxyd tritt beim Dinitrosochinobenzidin ebenfalls erst beim Kochen in Benzoesäureester ein. Auch hier erscheint die Beständigkeit des Moleküls gegenüber ähnlichen Nitrosaminen, z. B. Dinitrosodiphenylbenzidin, beträchtlich gesteigert.

Abschnitt III.

Ein Tetraarylhydrazin: Sym. p,p'-Dimethoxy-p,p'-bisdimethylamido-tetraphenylhydrazin.

Unter den Tetraarylhydrazinen fesseln die Aufmerksamkeit besonders die positive Gruppen an den Benzolkernen enthaltenden durch ihren hohen Dissoziationsgrad. Ich stellte deshalb einen weiteren Vertreter dar.

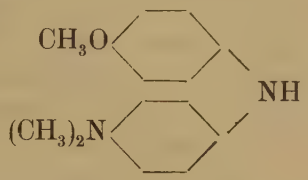
o-Tetratolyl- und p- Tetraanisylhydrazin sind schon bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar in die Reste mit zweiwertigem Stickstoff gespalten. Einen meßbaren Betrag erreichen diese beim Tetra-(dimethylamino)-tetraphenylhydrazin, so daß sie Wieland objektiv unmittelbar durch Molekulargewichtsbestimmung

nachweisen und ihre Konzentration feststellen konnte (in Benzol 10%, in Nitrobenzol 21%).

Das sym. p,p'-Dimethoxy-p,p'-tetramethyldiamino-tetraphenylhydrazin

mußte durch einen ähnlich hohen Dissoziationsgrad ausgezeichnet sein.

Erhalten konnte es werden aus p-Methoxy-p-dimethylamino-diphenylamin:



auf analoge Weise wie jenes.

Diese Base, die in der Literatur noch nicht beschrieben ist, ergab sich durch Benützung der Synthese von Goldberg [12]) und gestützt auf (nicht veröffentlichte) Vorversuche von Wieland und Sachs.

Ihre Oxydation zum Hydrazin richtet sich ganz nach der Vorschrift Wielands für Tetra-(dimethylamino)-tetraphenylhydrazin (Pyridin-Ätherlösung, Silberoxyd, Natriumsulfat) und muß ebenso unter sorgfältiger Einhaltung einer Temperatur von — 15° bis höchstens — 10° erfolgen. Anwendung anderer Bedingungen führt nicht zum Ziel.

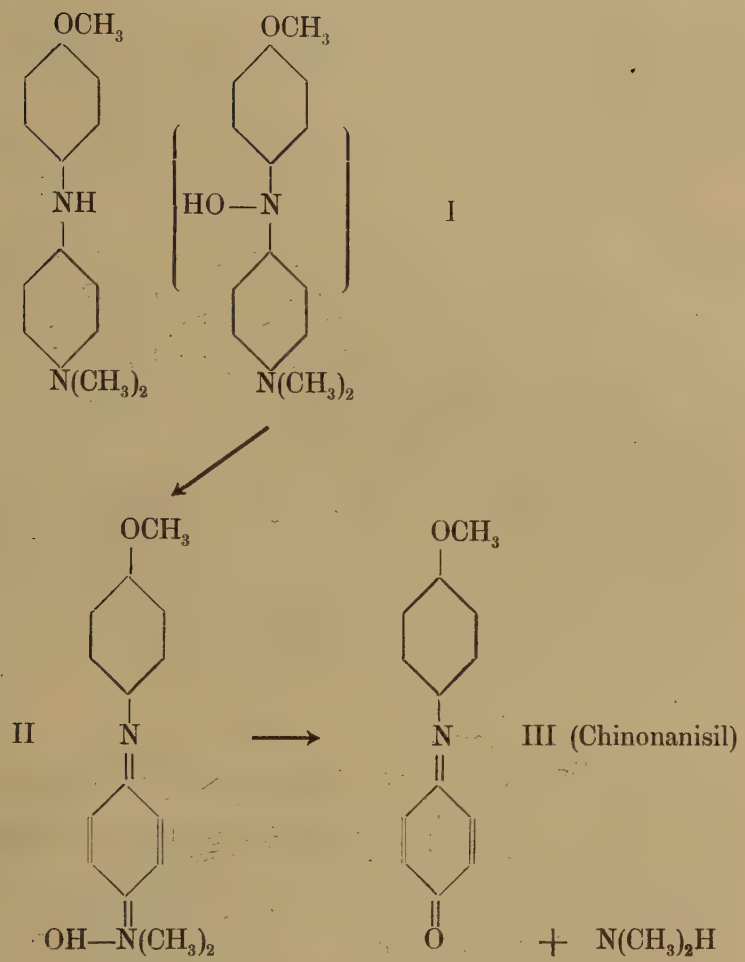
Das neue Hydrazin teilt nämlich mit seinem Tetra-(dimethylamino)-Vorgänger, da es wie dieser weitgehend in seine Radikale gespalten ist, — über die sich, wie Wieland zeigte, alle Zersetzungen vollziehen —, die äußerste Empfindlichkeit allein schon gegen die dissoziierende Kraft des Pyridins, gegen

12) B. 40, S. 4541; vgl. auch Wieland, B. 41, S. 3493.

das von der Oxydation herrührende überschüssige Silberoxyd und Spuren von Feuchtigkeit.

Die Anwesenheit freien Diarylstickstoffs in einer Benzol-, Chloroform- oder Pyridinlösung des Hydrazins gibt sich durch deren Färbung kund. Erstere, anfangs durchsichtig gelb, wird bald grün, dann olivgelb, schließlich olivbraun. Nach eintägigem Stehen ist darin infolge der durch die fortschreitende Dissoziation vermittelten Selbstzersetzung kein Hydrazin mehr nachweisbar und die Farbe in rot übergegangen. Die Pyridin- und Chloroformlösung sind von vornherein olivbraun, ein Ton, den sie aber nur in der Kältemischung längere Zeit bewahren, während er bei gewöhnlicher Temperatur bald in das die Zerstörung des Hydrazins andeutende Rot umschlägt. Äther und noch mehr Ligroin drängen die Dissoziation zurück, was der Piccard'sche kolorimetrische Verdünnungsversuch deutlich zeigt. — Außer diesem „subjektiven Sehen" erfuhren die Radikale den gewöhnlichen objektiven Nachweis der Nitrosaminbildung bei Anlagerung von Stickoxyd. Da diese mit stark durch Äther verdünnten Chloroformlösungen des Hydrazins bei -15^0 bis -10^0 vorgenommen wurde, war auch damit das Vorhandensein von Diarylstickstoff selbst unter diesen Verhältnissen dargetan. Die wichtige Ermittlung des Dissoziationsgrades nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol lieferte leider keinen sicheren Wert, sondern ließ die Wahl zweifelhaft innerhalb der (äußersten möglichen) Grenzen von 7% und 16%. Das ganze Verhalten des Hydrazins bestätigt, daß sein Dissoziationsgrad nicht erheblich von dem des Tetra-(dimethylamido)-tetraphenylhydrazins abweicht.

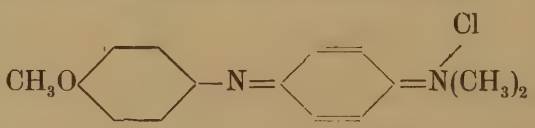
Beide Hydrazine gleichen sich auch in Bezug auf ihr Verhalten gegen Wasser. Sie unterscheiden sich dadurch von allen übrigen Vertretern ihrer Klasse. Den Grund ihrer großen Unbeständigkeit gegen die geringsten Mengen Feuchtigkeit bilden vielleicht die Dimethylamidogruppen verbunden mit dem hohen Dissoziationsgrad des Moleküls. Man darf wohl annehmen, daß sich infolge des Sättigungsbestrebens des Diaryl-Stickstoffs die Bestandteile H und OH des Wassers zunächst an seine freien Valenzen anlagern, was in folgendem formalen Bild i seinen Ausdruck findet:



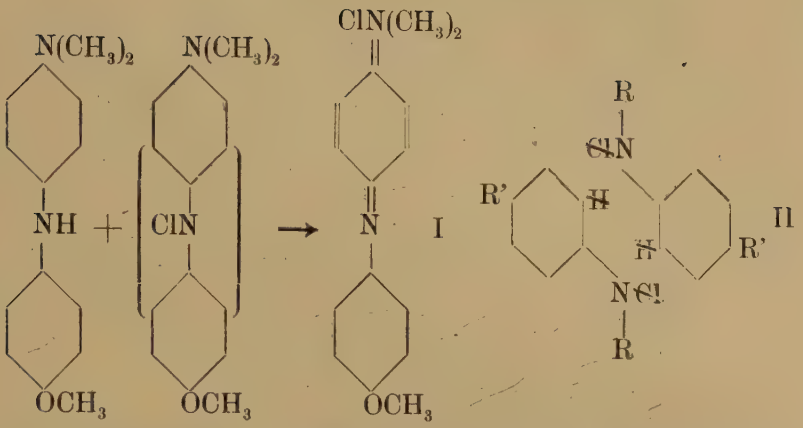
In dem intermediär angenommenen Diarylhydroxylamin wird OH spontan von einer (oder der) Dimethylamidogruppe angezogen, so daß eine chinoide Farbbase (II) entsteht. Diese ist jedoch unbeständig und spaltet nach kurzer Zeit Dimethylamin ab unter Übergang in das Indophenol (III). Die beiden letzten Phasen der Umwandlung sind von Wieland bewiesen und treten auch hier in Erscheinung. Beim Durchschütteln einer Hydrazinlösung mit Wasser erhält man nämlich zuerst Violettfärbung der wässri-

gen Schicht (chinoide Ammoniumbase), die nach Bruchteilen einer Minute in rot übergeht (Chinonanisil), das sich auch der ätherischen Lösung mitteilt. Dimethylamin wurde im Wasser nachgewiesen. Diese äußerst charakteristische Reaktion zeigt immer an, ob die Lösung noch unverändertes Hydrazin enthält.

Endlich interessierte an dem Hydrazin noch sein Verhalten gegen Säuren. Tetra-(dimethylamino)-tetraphenylhydrazin bindet sowohl wässrige als wasserfreie Säure an seine basischen Dimethylaminogruppen unter Bildung farbloser Salze. Es wird dadurch weitere Säureaddition an ein Hydrazin-N-Atom, die Farbigkeit hervorruft und die Sprengung des Moleküls einleitet, verhindert. p,p'-Dimethoxy-p,p'-tetramethyldiamino-tetraphenylhydrazin stimmt mit ihm darin nur gegenüber wasserfreien Säuren überein. Aus seiner absolut ätherischen Lösung fällt es ätherische Salzsäure in farblosen Flocken, Eisessig bewirkt durchsichtige Hellkornblaufärbung. Wässrige Säuren dagegen rufen tiefe Blaufärbung hervor. Diese ist die gleiche wie die bei der Oxydation der Ausgangsbase des Hydrazins in saurer Lösung entstehende und höchst wahrscheinlich auch auf das dem Bindschedler'schen Grün entsprechende Salz:



zurückzuführen, da ja eine Wanderung des Chlors von seinem primären Platz am Hydrazin-Stickstoff zur Dimethylamidogruppe infolge der großen Affinität beider zu einander leichter eintreten wird (I) als die bei den anderen p-substituierten Tetraarylhydrazinen übliche Stabilisierung des als formales Zwischenprodukt anzunehmenden Diarylchlorstickstoffs durch o-Kondensation zu den Perazinen (II).



Die Erklärung des ungleichen Verhaltens des Tetra-(dimethylamido)- und des vorliegenden Hydrazins muß in ihrer verschiedenen Basizität liegen. Bei dem p,p'-Dimethoxy-p,p'-tetramethyldiamido-Derivat reicht die Sättigung der p-Gruppen mit Säure in wässeriger Lösung, wo immer teilweise Hydrolyse stattfindet, eben nicht hin um das Molekül vor Spaltung zu schützen.

Nachtrag zu Abschnitt III.

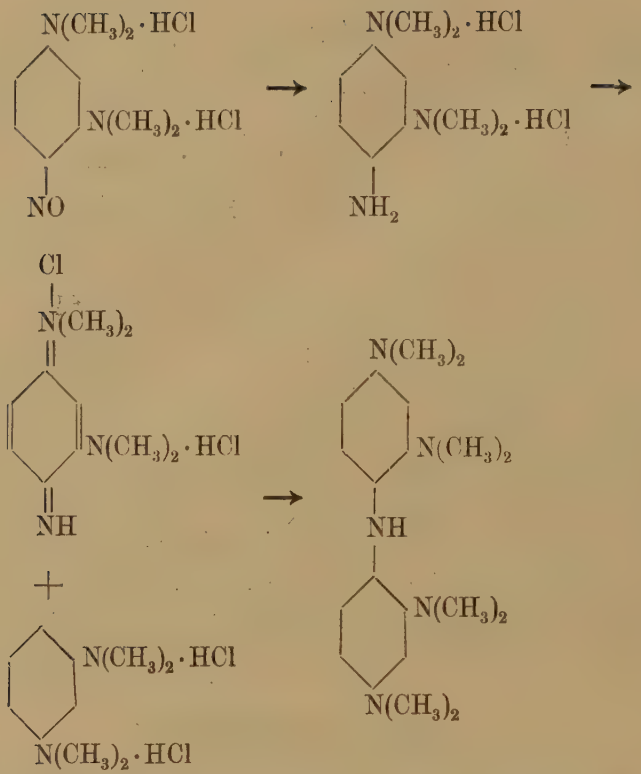
Versuche zur Darstellung von 2,4-2',4'-Dimethylamidodiphenylamin nach Art der Darstellung von p,p'-Dimethylamidodiphenylamin. [13])

Als weiteres Vorschreiten in der Reihe der basisch substituierten Tetraarylhydrazine wurde die Gewinnung von Tetra-(2,4-dimethylamino)-tetraphenylhydrazin angestrebt. Es kam auch hier nur Oxydation des zu Grunde liegenden sekundären Amins unter subtilen Bedingungen in Betracht.

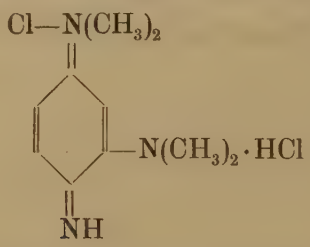
Dies war bisher noch nicht bekannt, doch schien es auf gleiche Weise wie die Leukobase von Bindschedlers Grün über folgende Reaktionsstufen:

---

13) Wieland, B. 48, S. 1087.



leicht erhältlich. Wider Erwarten verliefen aber meine diesbezüglichen Versuche ganz ohne Ergebnis. Das chinoide Molekül



entzog sich nämlich der Indaminbildung, blieb vielmehr bei seiner „Zusammenoxydation" mit Tetramethyl-m-phenylendiamin oder auch Dimethylanilin unverändert, denn die darauffolgende Reduktion lieferte die Ausgangsbasen zurück. Die unerklärliche Reaktionsträgheit seiner Stickstoffpartialvalenzen drückte sich auch in seiner Unfähigkeit zur Bildung eines merichinoiden Salzes aus.

Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

Versuche mit Dicyklohexylamin.[1]

1. Nitrosamin.

Verschiedene Versuche seiner Darstellung durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das in Wasser gelöste Chlorhydrat der Base erzielten nur eine sehr geringe Ausbeute an Nitrosamin. In der Eiskälte fand keine nachweisbare Veränderung statt. Bei 100° trat zwar Nitrosierung ein, aber nur in ganz untergeordnetem Maße, und selbst eine Reaktionstemperatur von 120° ließ einen großen Teil des (infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht nachweisbaren) Chlorids unverändert.

In reichlicher Menge erhält man das Nitrosamin dagegen mit Amylnitrit.

5 g Base werden mit 5 ccm Amylnitrit 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht eine rote Lösung, aus der sich in der Kälte das Nitrosamin als gelbe Kristallisation absetzt. Mit Petroläther gewaschen ist es schwach gelblich. Ausbeute = 3,9 g. Aus Mutterlauge und Waschgasolin erhält man eine weitere Kristallisation. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wird das Nitrosamin rein weiß.

0,1552 g Subst: 0,3906 g CO_2; 0,1498 g H_2O.

$C_{12}H_{22}N_2O$. Ber.: C 68,57; H 10,48

Gef.: C 68,64; H 10,80.

---

1) Das wertvolle Präparat verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der ich auch hiermit bestens danken möchte.

Drei N-Bestimmungen ergaben übereinstimmend einen zu niedrigen Wert jedenfalls infolge Schwerverbrennlichkeit des Nitrosamins in der Kohlensäureatmosphäre.

1. 0,1180 g Subst.: 14,0 cc N (23°, 709 mm),
2. 0,1222 g Subst.: 14,6 cc N (24°, 706 mm),
3. 0,1444 g Subst.: 17,1 cc N (22°, 708 mm).

$C_{12}H_{22}N_2O$. Ber.: N 13,33.
Gef.: 1. N 12,76,
2. N 12,76,
3. N 12,76.

Versuche zur Reduktion des Nitrosamins.

Die Versuche, durch Reduktion des Nitrosamins das sek. as. Hydrazin zu erhalten, führten nur zur Gewinnung einer ganz geringen Menge. Das Nitrosamin wurde in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Zinkstaub und Eisessig digeriert[2]). Nachdem vom Zinkstaub und ausgefallenem Zinkacetat abgesaugt war, zeigte Wasserfällung unverändertes Nitrosamin (Smp. = 104—106°) an. Das Filtrat des Nitrosamins wurde zum Nachweis von durch weitere Reduktion des Hydrazins evtl. entstandenem Ammoniak:

mit Natronlauge versetzt und gekockt, wobei Ammoniak mit den Dämpfen entwich (Bräunung von Kurkumapapier und Geruch). Die mit Natronlauge entstehende Trübung wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück. In Alkohol gelöst zeigte es Reduktion ammoniakalischer Silberlösung, noch nicht in der Kälte, aber nach kurzem Erwärmen im Wasserbad. Mit Natriumnitrit und Salzsäure trat Gelbfärbung der Lösung und Gasentwicklung ein, die wahrscheinlich auf die bekannte von E. Fischer aufgefundene Reaktion:

2) S. E. Fischer, B. 8, S. 1588, B. 9, S. 111, B. 11, S. 2206, A. 190, S. 67, A. 199, S. 281, vgl. a. Lehne, B. 13, S. 1546.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} NNH_2 + ONOH = \left(\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} N\,N = NOH \right) = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} N\,H + N_2O^{3})$$

zurückzuführen ist. Wegen der geringen Menge des entstandenen Hydrazins konnte jedoch das Spaltstück $(C_6H_{11})_2$ NH · HCl nicht nachgewiesen werden.

Um die Beständigkeit des Nitrosamins gegen Reduktion zu prüfen wurde seine Alkohollösung mit denselben Reduktionsmitteln wie vorher 20 Minuten lang rückfließend gekocht. Mit Wasser fiel noch unverändertes Nitrosamin aus.

2. Oxydation von Dicyklohexylamin.

8 g Dicyklohexylamin in 100 bis 150 ccm stabilem Azeton gelöst wurden mit im ganzen 36,4 g feinst gepulvertem Kaliumpermanganat in Portionen von je 2 g jedesmal bis zur Entfärbung auf der Maschine geschüttelt. Der letzte Zusatz blieb ebenso wie eine zur Kontrolle erfolgte weitere Zugabe von 2 g Permanganat auch nach mehrstündigem Schütteln unverbraucht. Die Aufarbeitung der Oxydation geschah folgendermaßen: Die Lösung wurde vom Braunsteinniederschlag abgesaugt und dieser mehrmals mit warmem Azeton extrahiert. Der nach dem Eindampfen der vereinigten Azetonlösungen im Vakuum hinterbliebene Rückstand war bis auf eine geringe Menge eines gelblich weißen festen Körpers in Wasser und Äther zu lösen. In der ätherischen Lösung wurde eine Base (durch Salzsäurefällung) und ein neutrales, nach Cyklohexanon riechendes Öl festgestellt, deren nähere Untersuchung jedoch wegen ihrer geringen Mengen unterblieb. Die wässerige Lösung und hauptsächlich der Braunstein enthielten das Kaliumsalz des durch Aufspaltung entstandenen Adipinsäure-cyklohexylamids. Der Braunstein wurde deshalb mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten klaren wässerigen Lösungen erhielt man das entstandene Adipinsäureamid durch Ansäuern teils in fester Form als gelblichweißen Niederschlag (= 2 g), teils in Wasser gelöst und daraus durch Äther isolierbar (= 1,4 g). Die Ausbeute entsprach also 33 % der theoretischen.

3) E. Fischer, A. 190, S. 158.

Umkristallisiert wurde die Säure einerseits nacheinander aus Wasser und Benzol, andererseits aus absolutem Alkohol mit Ätherfällung oder besser durch Anwendung von sehr wenig Alkohol und darauffolgender Eiskühlung. So gereinigt bildete sie rein weiße Nadeln und zeigte in beiden Fällen den Smp. 138—138,5°, bei 130° beginnende Sinterung.

0,1111 g Subst.: 0,2575 g CO_2; 0,0990 g H_2O.
0,1238 g Subst.: 7,0 cc N (23°, 720 mm).
$C_{12}H_{21}NO_3$. Ber.: C 63,38; H 9,32; N 6,17.
Gef.: C 63,21; H 9,36; N 6,17.

Zur Feststellung des Äquivalentgewichtes diente eine Titration.

0,0939 g Säure verbrauchten 4,5 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge.
$C_{12}H_{21}NO_3$. Ber.: Äquivalentgewicht = 227,
Gef.: „ = 209.

Einen zweiten Konstitutionsbeweis erbrachte die Verseifung des Säureamids:

0,38 g desselben wurden mit 5 ccm 20%iger wässeriger Salzsäure 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Der dabei entstandene feste Körper wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert (zu schönen weißen Kristallen). Er stimmte mit der Adipidinsäure überein, wie der Smp. (= 151°; nach Lit. corr. = 153°)[4]) und die Analyse ergab.

3,423 mg Subst.: 6,180 mg CO_2; 0,210 mg H_2O.[5])
$C_6H_{10}O_4$. Ber.: C 49,29; H = 6,90,
Gef.: C 49,24; H = 6,87.

Das bei der Verseifung entstandene zweite Spaltstück, das Hexahydroanilin, befand sich als salzsaures Salz in der Lösung und wurde daraus nach Alkalischmachen mit Wasserdampf isoliert und zu seiner Identifizierung durch Eindampfen mit etwas verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad wieder in sein salzsaures Salz übergeführt. Dieses hinterblieb in schönen Kristallen. Nach Umkristallisation durch Lösen in absolutem Alkohol und

4) B. 29, S. 484.
5) Mikroanalyse von Herrn Zuckerkandl.

Fällen mit absolutem Äther hatte es den Smp. = 205°. (Nach Lit. 204°.)[6])

5,379 mg Subst.: 62,4 ccm N (21°, 715 mm).[5])

$C_6H_{14}NCl$. Ber.: N 10,33.

Gef.: N 10,13.

Ferner wurde das salzsaure Hexahydroanilin noch durch sein Goldchlorid-Doppelsalz gekennzeichnet, dessen Smp. = 191—192° (unter Schwärzung) war (nach Lit. 190—191° nach vorheriger Braunfärbung)[6]).

Abschnitt II.

A. Ditertiäre Hydrazine der Tetrahydrochinolinreihe und deren Säurespaltung.

1. Darstellung der Hydrazine.

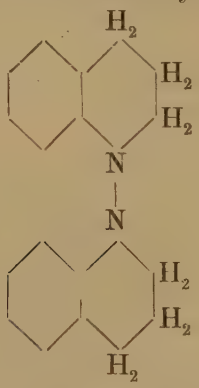
Die drei Hydrazine werden auf analoge Weise durch Oxydation der ihnen zu Grunde liegenden Basen dargestellt. Man löst diese in stabilem Azeton und schüttelt zunächst unter Eiskühlung mit der berechneten Menge feinst gepulverten Kaliumpermanganats. Letztere ist nach einigen Minuten verbraucht. Durch einen Vorversuch hat man festgestellt, welches Gesamtgewicht von Permanganat zugesetzt werden muß, bis die Rotfärbung der Lösung gerade bestehen bleibt. Dieses Quantum oder etwas weniger trägt man allmählich unter fortgesetztem Schütteln und Eiskühlung ein. Entspricht es genau der berechneten Menge, so schüttelt man zur Vollendung der ev. nicht fertigen Oxydation noch eine Stunde auf der Maschine. Besteht ein Überschuß, so saugt man die Lösung möglichst bald von dem Niederschlag ab. (Den letzten Teil des Niederschlags, der das unverbrauchte Permanganat enthält, spült man nicht mit heraus, sondern läßt ihn am Boden der Flasche sitzen). Es ist dann nämlich anzunehmen, daß noch unangegriffenes Permanganat mit dem Braunstein vermengt ist, das bei längerer Einwirkung die Ausbeute an Hydrazinen unter Bildung dickflüssiger Öle

6) A. 278, S. 103, 104.

verschlechtert. Dem Braunstein-Niederschlag haftet vor allem bei dem in Azeton schwer löslichen Hydrazin aus Thallin (p-Methoxy-tetrahydrochinolin) noch eine beträchtliche Menge des Oxydationsproduktes an. Man extrahiert ihn deshalb am besten im Soxleth-Apparat mit Azeton, bis dies ungefärbt abfließt. Die gelben Azetonlösungen werden vorteilhaft mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad zuletzt in einer Schale gerade eingedampft. Durch Verreiben mit Äther-Alkohol reinigt man die erhaltenen gelben Kristallisationen und wäscht sie gründlich aus. Sie haben dann hellgelbe bis rein weiße Farbe.

Folgende Mengenverhältnisse wurden bei der Darstellung der drei Hydrazine angewandt und dabei nachstehende mehrmals übereinstimmend gefundene Ausbeuten erhalten. Die Angaben für das bei den drei Darstellungen gebrauchte Permanganatgewicht machen keinen Anspruch auf unbedingte Geltung, da dies sehr von der Korngröße des Pulvers abhängig ist, so daß der Überschuß scheinbar verbraucht, in Wirklichkeit wenigstens teilweise ungelöst geblieben sein kann und sich dann erst beim Absaugen der Oxydationslösung in den letzten Anteilen des Braunsteins zu erkennen gibt. Da er größtenteils zurückbleibt, wirkt er nicht schädlich.

2. Hydrazin aus Tetrahydrochinolin.



50 g Tetrahydrochinolin[7]) wurden in 920 ccm Azeton gelöst mit der dreifach berechneten Menge (= 3 mal 20 g) Per-

7) Darstellung nach Wischnegradsky, B. 16, S. 728.

manganat oxydiert. Nach Reinigung von dem sie begleitenden orangegelben Syrup hatte die Hydrazinkristallisation schwefelgelbe Farbe. Ausbeute = 17 g (34 %).

Umkristallisiert wird das Hydrazin entweder fraktioniert aus Azeton oder aus Benzol-Alkohol (in Benzol heiß gelöst, dann das gleiche Volum absoluter Alkohol zugegeben).

Die reine Substanz hat in kristallisierter Form hellschwefelgelbe Farbe, als Pulver ist sie in dünner Schicht weiß und schmilzt bei 141—142 °.

0,1171 g Subst.: 0,3514 g CO_2; 0,0802 g H_2O.
0,1210 g Subst.: 11,8 cc N (22 °, 716 mm).
$C_{18}H_{20}N_2$. Ber.: C 81,76; H 7,63; N 10,61.
Gef.: C 81,82; H 7,66; N 10,63.

Das Hydrazin ist in Äther und Azeton mäßig leicht löslich, in Benzol leicht löslich (in der Hitze sehr leicht), in Alkohol schwer löslich.

Es zeigt in bemerkenswertem Gegensatz zu dem ihm zu Grunde liegenden Tetrahydrochinolin sehr schwache Basizität, da es, in verdünnter wässeriger Salzsäure suspendiert, selbst nach mehrtägigem Stehen unangegriffen bleibt.

Zur Prüfung auf seine Dissoziationsfähigkeit wird das Hydrazin in Xylol gekocht. Es tritt dabei keine wahrnehmbare Veränderung ein. Durch Erhitzen in siedendem Naphthalin oder besser Benzoesäureäthylester dagegen nimmt die gelbe Lösungsfarbe braungelben Ton an. Dieser geht nur nach kurzer Dauer der Erhitzung beim Erkalten teilweise zurück.

Als Säurereaktionen des Hydrazins, die mit einer Spaltung verbunden sind, bei der immer Tetrahydrochinolin entsteht, wurden folgende angestellt:

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt dunkelgelbrote Lösung des Hydrazins, die durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser charakteristisch blutrot wird.

Versetzt man die ätherische Lösung des Hydrazins mit ätherischer Salzsäure, so entstehen anfangs rote Nebel, die in einen braungelben festen Körper übergehen. Dieser wird beim Filtrieren schnell schmierig und über rotbraun und braunrot rot.

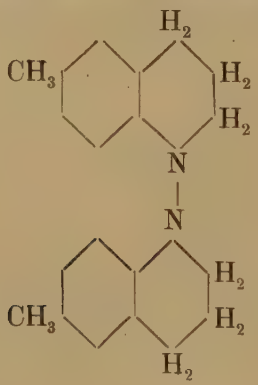
Wenn eine ätherische Lösung des Hydrazins auf gekühlte konzentrierte wässerige Salzsäure gegossen wird, erhält man nach Verdunsten des Äthers eine rote Lösung und einen amorphen roten festen Körper.

Eisessig erzeugt zunächst grünliche Gelb-, dann prachtvolle Grünfärbung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter völliger Lösung in Oliv- und Braungelb übergeht. Mit Wasser fallen daraus grüne Flocken.

Endlich wurde noch die Einwirkung von Brom auf das Hydrazin in Chloroformlösung geprüft, das, auch in Chloroform gelöst, allmählich unter Eiskühlung zugegeben wurde. Beim ersten Zusatz trat Blaufärbung auf, die über Schmutziggrün schließlich einem tiefen Braunrot wich. Die Chloroformlösung wurde zur Entfernung der Salze mit Wasser durchgeschüttelt. Sie hinterließ nach dem Verdunsten des Chloroforms eine dunkelrote Schmiere.

Das bei all diesen Reaktionen mit konzentrierter Säure entstandene Tetrahydrochinolin, das sich beim Freisetzen mit Natronlauge durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen gab, wurde in einem Falle scharf nachgewiesen. Zu diesem Zweck trieb man es aus der alkalischen Spaltlösung mit Wasserdampf über und führte es durch Fällung seiner ätherischen Lösung mit ätherischer Salzsäure in sein salzsaures Salz über. Schmelzpunkt = 180—181 ° (wie Literaturangabe)[8]).

3. Hydrazin aus p-Tolutetrahydrochinolin.



8) B. 15, S. 335.

18 g p-Tolutetrahydrochinolin[9]) in 350 ccm stabilem Azeton gelöst wurden mit 6,6 g Kaliumpermanganat (6,4 g = berechnete Menge, die hier genügte) zuerst kurz unter Eiskühlung, dann 1 Stunde an der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Hydrazin blieb nach der Aufarbeitung in schönen Kristallen neben einem dünnflüssigen roten Öl zurück. Dieses setzte nach Zugabe von Alkohol absol. und 2tägigem Stehen eine weitere Portion an Hydrazin ab. Mit Alkohol absolut. gewaschen war es bereits fast rein weiß. Ausbeute = 7,5 g (42%).

Man kristallisiert das Hydrazin aus absolutem Alkohol um und erhält es so in rein weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 106,5—107,5°, Sinterung ab 106°.

0,0980 g Subst.: 0,2960 g CO_2; 0, 0749 g H_2O. —
0,0990 g Subst.: 9,0 cc N (25°, 723 mm).

$C_{20}H_{14}N_2$. Ber.: C 82,13; H 8,28; N 9,60.
Gef.: C 82,36; H 8,55; N 9,89.

Die Löslichkeit des Hydrazins ist sehr groß in Äther, Azeton, Essigester, Benzol, Chloroform.

An Basizität ist es dem p-freien Derivat überlegen — es wird von verdünnter Salzsäure allmählich unter Olivfärbung aufgenommen —, wenn diese auch gegenüber der vom Tetrahydrotoluchinolin bedeutend herabgemindert ist. Sie beruht übrigens nicht auf der gleichen Grundlage wie letztere, da die Säure chinoid angelagert wird (und dann spaltet).

Für die Stärke der Dissoziationsfähigkeit war kein Unterschied gegenüber dem Hydrazin aus Tetrahydrochinolin wahrzunehmen. Die Versuche waren die gleichen.

Die Säurereaktionen des Hydrazins, die alle mit Spaltung verknüpft sind, sind folgende:

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine über violettbraun, blauviolett, schmutzig rotviolett rotbraune Lösung, deren Farbe durch wenig Wasser in reines Blutrot übergeht.

Durch Eintropfen von ätherischer Salzsäure in eine Ätherlösung des Hydrazins entsteht zuerst ein gelbgrünes, dann gelbbraunes Salz.

9) Darstellung nach Bamberger und Wulz, B. 24, S. 2066.

Konzentrierte wässerige Salzsäure löst nach kurzem Schütteln je nach der Hydrazinmenge gelb- oder rotbraun, in dünner Schicht oliv. Die gleichen Farbtöne treten bei der Oxydation von Tetrahydro-toluchinolin auf.

Eisessig nimmt das Hydrazin im Gegensatz zu dem p-freien Derivat schon nach einigem Schütteln in der Kälte – wodurch auch seine größere Basizität (im obigen Sinn) gezeigt wird – unter anfänglicher Grünfärbung vollständig auf, die bald in oliv- und gelbbraun umschlägt.

Das aus all diesen Säurereaktionen hervorgehende Tetrahydrotoluchinolin wurde bei den mehrfach angestellten Spaltversuchen mit verdünnter wässeriger und ätherischer Salzsäure öfters einwandfrei nachgewiesen.

Spaltung des Hydrazins mit verdünnter Salzsäure.

Die Spaltversuche mit dem Hydrazin, die hauptsächlich auf die Aufklärung des neben Tetrahydrotoluchinolin entstehenden zweiten Spaltteils, jedoch vergeblich, ausgingen, wurden, wie nachstehend beschrieben, ausgeführt.

Auf je 0,5 g Tetrahydrotoluchinolinhydrazin in ätherischer Lösung gibt man 7 ccm 7%ige wässerige Salzsäure zu und schüttelt 5 bis 6 Stunden lang an der Maschine. Die anfangs grüne Lösung wird über gelbrot dunkelrot. Man reduziert sie durch verdünnte Hydrosulfitlauge. Äthert man dann aus, so zeigt die gelbe ätherische Lösung grüne Fluoreszenz. Zur Abtrennung des Tetrahydrotoluchinolins treibt man dies jedoch zunächst mit Wasserdampf über. Der nicht flüchtige Rückstand ist ein dunkelbrauner, schmierig amorpher Körper und geht ziemlich schwer in Äther (mit gelber Farbe), leichter in Benzol (mit rotgelber Farbe). Durch Anreiben mit Äther wird er fest, jedoch mit allen möglichen Lösungsmitteln nicht kristallinisch. Eine Reinigung gelingt auch nicht über das salzsaure Salz, das aus einer absolut trockenen ätherischen Lösung in gelbroten bis braunen Flocken ausfällt, da es, offenbar stark hygroskopisch, regelmäßig auf dem Uhrglas sofort zerfließt oder verharzt und nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Wiederholte Reduktion des rohen Spaltprodukts zur Gewinnung eines kristalli-

nischen Körpers hat auch keinen Erfolg. Derselbe wird allerdings hell, bleibt aber amorph.

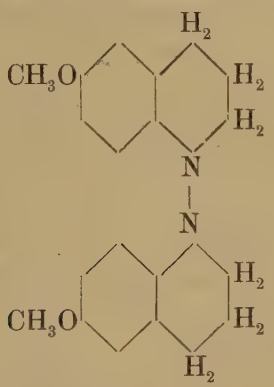
Möglicherweise wirkt die Wasserdampfdestillation, die bei allen Versuchen angewandt wurde, schädlich. Dagegen spricht jedoch, daß dies bei der analogen Spaltung des Hydrazins aus Thallin nicht der Fall war.

Das Tetrahydrotoluchinolin bildet sich immer genau zu 50%, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Aus	0,5 g	Hydrazin	0,25 g Tetrahydrotoluchinolin,
„	2,4 g	„	1,2 g „
„	0,5 g	„	0,28 g salzsaures „

Es wurde verschiedentlich in sein salzsaures Salz übergeführt, das nach Umkristallisation aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt = 189° (wie Literaturangabe)[10]) hatte.

4. Hydrazin aus Thallin (p-Methoxy-tetrahydrochinolin)[11]).



Hierbei mußte nahezu die fünffache Menge Permanganat zugesetzt werden. Das Oxydationsprodukt bestand in einer honiggelben Kristallisation, die nach Waschen mit Alkohol absolut. bis zur Entfernung der honiggelben Verunreinigung hellgelbe Farbe annahm. Die Ausbeute aus 15 g Thallin betrug mehrmals übereinstimmend 5,7 g (= 38%), während Anwendung

10) B. 24, S. 2067.

11) Der Firma Merk, Darmstadt möchte ich für die freundliche Überlassung des Präparates auch an dieser Stelle bestens danken.

des gerade nötigen Permanganatgewichtes nur 25% Hydrazin erzielte.

Umkristallisiert wird das Hydrazin durch Lösen in heißem Benzol (sehr leicht löslich) und Fällen mit dem gleichen Volum abs. Alkohol. Es bildet dann gelblichweiße einheitliche Nadeln; als Pulver ist es farblos. Es schmilzt bei 117—118° (zu einer roten Flüssigkeit). Eine zweite Umkristallisation aus Azeton (ziemlich schwer löslich, auch in der Hitze), woraus es in Prismen ausfällt, verändert den Schmelzpunkt nicht.

0,1193 g Subst.: 0,3245 g CO_2; 0,0826 g H_2O. —
0,1209 g Subst.: 9,2 cc N (20°, 721 mm).
$C_{20}H_{24}O_2N_2$. Ber.: C 74,02; H 7,46; N 8,45.
Gef.: C 74,18; H 7,75; N 8,41.

Ebenso wie in Azeton ist das Hydrazin in Äther merklich schwerer löslich wie die beiden andern Hydrazine (3 g gepulvertes Produkt in einem Liter).

Hinsichtlich seiner Dissoziationsfähigkeit gleicht es ihnen, was aus Beobachtung der entsprechenden Erscheinungen hervorgeht.

Seine „Basizität" ist am stärksten unter den drei Hydrazinen, denn es wird von verdünnter Salzsäure ziemlich schnell unter Bildung einer intensiv smaragdgrünen Lösung angegriffen.

Säurereaktionen.

Auch hier ist das Ergebnis aller Säurereaktionen Spaltung, gekennzeichnet durch das Auftreten des Thallins. Sie zeigen folgende Farberscheinungen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht zunächst Violettbraunfärbung, die mit etwas mehr Schwefelsäure in rot-oliv übergeht. Durch Zugabe von Wasser wird die Lösung grün. (Das Grün des Thallinhydrazins, das auch für die Oxydation der Thallinsalze charakteristisch ist, besitzt einen von den mehr gelbstichig grünen Farben bei den andern Hydrazinen unterschiedenen smaragdgrünen Ton.)

Die durch Eisessig (leicht in der Kälte) bewirkte Lösung des Hydrazins ist in dicker Schicht oliv, in dünner rosenrot, manchmal auch violett-rosenrot fluoreszierend.

Konzentrierte Salzsäure nimmt es mit dunkelroter Farbe auf.

Ätherische Salzsäure erzeugt in einer ätherischen Lösung des Hydrazins zunächst eine grüne Fällung, die sich sofort in ein rotgelbes Öl verwandelt.

Versuche zur Fassung eines primären Säureanlagerungsproduktes[12]) des Hydrazins.

Zur Prüfung, ob das mit ätherischer Salzsäure aus Thallin-Hydrazin anfänglich entstehende grüne Salz (das übrigens auch bei Tetrahydratoluchinolin-Hydrazin beobachtet wurde: bei N,N'-Ditetrahydrochinolyl ruft Eisessig auch zuerst Grünfärbung hervor) dem unveränderten Hydrazin oder schon einem Spaltprodukt angehört, versuchte ich es durch Kühlung mit Kochsalz-Kältemischung vor der schnellen Zersetzung zu bewahren, was jedoch nicht gelang. Aus dem rotgelben Öl war keine Spur von Hydrazin zurückzugewinnen.

Ebensowenig konnte Anwendung von Zinnchlorid als saures Reagens, das nach den Erfahrungen Wielands beständigere Hydrazin-Additionssalze bildet, die Frage entscheiden, ob in dem ersten grünen Niederschlag ein solches vorlag. Das hierdurch entstandene grüne Salz war zwar wesentlich haltbarer wie das salzsaure, veränderte jedoch seine Farbe auch (in dunkelbraun), bevor seine Zerlegung, die nur schwer erfolgte, zu bewerkstelligen war. Das braune Salz erforderte hierzu langes Digerieren. Auch aus diesem resultierten nur die Spaltprodukte.

Säurespaltung des Thallin-Hydrazins.

Man wendet zur Spaltung des Hydrazins wie beim Hydrazin aus Tetrahydratoluchinolin 7%ige wässerige Salzsäure an (7 ccm auf 0.5 g Hydrazin). Seine Ätherlösung wird hiermit 5—6 Stunden lang geschüttelt. Die anfangs rein smaragdgrün gefärbte wässerige Schicht wird dabei allmählich oliv-braunrot. Die ätherische Lösung wird ausgewaschen und enthält dann nur noch eine verschwindende Substanzmenge. Die wässerig-salzsaure Spaltlösung wurde auf zweierlei Weise verarbeitet.

---

12) S. Wieland, B. 40, S. 4260.

1. Man verfährt wie bei Toluchinolin Hydrazin angegeben. Die wässerige Lösung wird alkalisch gemacht (wobei man die gleichzeitige Reduktion mit Natriumhydrosulfit besser unterläßt um die feine Verteilung des dann schwer isolierbaren im Kolben zurückbleibenden Produktes zu vermeiden) und Thallin durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Seine Menge beträgt genau $^2/_3$ des angewandten Hydrazins:

Aus 0,5 g	Hydrazin	0,3 g	Thallin,
„ 1,5 g	„	1,0 g	„ „
„ 6,0 g	„	4,0 g	„ „

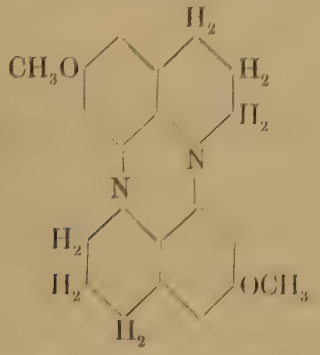
Der nichtflüchtige zweite Spaltteil besteht in braunen Flocken mit hellem Überzug. Man gießt die Lösung von ihnen ab, wascht sie bis zur Alkalifreiheit (das Waschwasser färbt sich dabei gelb, ein Zeichen, daß sie sich teilweise darin lösen: OH Gruppen enthaltend). Zur weiteren Reinigung extrahiert man sie mit heißem Benzol, wobei ein Teil ungelöst zurückbleibt. Die Benzollösung hinterläßt neben einem braunen ein hellgelb gefärbtes Produkt. Es ist chlorfrei. Letzteres geht in Äther, ersteres nimmt man in verdünnter Säure auf und reduziert es mit Zinkstaub. Das Reduktionsprodukt kann dann ebenfalls ausgeäthert werden. Der Rückstand beider Ätherlösungen bildet ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Alkohol absolut. kristallinisch erstarrt. Beide Präparate sind chlorfrei und schmelzen gegen 130° (sie sind noch unrein). Es liegt in ihnen das Thallodihydrophenazin vor.

2. Einfacher und vielleicht sicherer ist die zweite Art der Gewinnung des Perazins, weil sie die Wasserdampfdestillation umgeht.

Man gießt die erhaltene salzsaure Spaltlösung in einen geringen Überschuß der zur Neutralisation nötigen Menge 20%iger Natronlauge ein (bei 6 g Thallin Hydrazin in 35 ccm), der man auf 1 Mol. Perazin 3 Reduktionsaquivalente von Natriumhydrosulfit (= 1,5 g) zugesetzt hat. Es scheiden sich hierbei wieder Thallin und braune amorphe Flocken ab. Durch Ausäthern trennt man das in Äther leicht lösliche Thalloperazin zusammen mit Thallin von den darin unlöslichen Schmieren ab. Diese gehen schwer in Benzol und auch Xylol, aus dem sie dunkelbraun und nicht kristallinisch hervorkommen. Sie sind chlorfrei.

Zur Isolierung des Perazins dampft man die ätherische Lösung zur Trockene und digeriert den Rückstand mit nicht zu viel Alkohol, der Thallin spielend, Thalloperazin wesentlich schwerer löst. Als Rohprodukt ergibt sich ein dunkelgelber kristallinischer Körper. Seine Ausbeute beträgt aus 6 g Thallin-Hydrazin 0,8 g. Eine geringe Menge ist mit Thallin in die alkoholische Lösung gegangen, so daß es etwa zu 50% (= 1 g) der theoretischen Menge (= 2 g) entstehen wird; (daneben 4 g Thallin).

5. Thalloperazin.



Thalloperazin wird aus Essigester umkristallisiert, wobei es als prächtige sternförmig gruppierte glitzernde Kristallisation erhalten wird. Zu seiner Reinigung ist mehrmalige Wiederholung dieser Operation nötig. Einmal aus Alkohol absol. und zweimal aus Essigester umkristallisiert (besser verwendet man nur Essigester) schmilzt es bei 160° und beginnt bei 156° zu sintern.

1. 3,856 mg Subst.: 10,525 mg CO_2; 2,43 mg H_2O.[13])
2. 3,697 mg Subst.: 10,06 mg CO_2; 2,31 mg H_2O. —
   4,056 mg Subst.: 0,322 cc N (22°, 734 mm).

$C_{20}H_{22}O_2N_2$. Ber.: C 74,48; H 6,88; N 8,65.
Gef.: 1. C 74,44; H 7,05. N 8,870,
2. C 74,21; H 6,99.

13) Herrn Prof. Pregl, der die grosse Güte hatte, die Substanz verbrennen zu lassen, und Herrn Dr. Zima, der die Analysen ausführte, bin ich zu größtem Dank verpflichtet, den ich auch hier aussprechen möchte.

Mit einem erst zweimal umkristallisierten Präparat (Schmelzpunkt = 156° mit bei 142° beginnender Sinterung) wurde die Molekulargröße des Perazins in Benzol bestimmt.

0,1214 g Subst.; 7,91 g Benzol; $\Delta = 0{,}251°$.

Bei Zugrundelegung der molekularen Gefrierpunktskonstante von Benzol = 53 [13a]):

$C_{20}H_{22}O_2N_2$. Ber.: M = 322.
Gef.: M = 313.

Das Perazin löst sich sehr leicht in Benzol, leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol (in der Hitze wesentlich leichter), ebenso in Essigester.

Säurereaktionen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zuerst klarkirschrot, dann rot-oliv fluoreszierend. Beim Verdünnen tritt über Violettfärbung das Rosenrot rein hervor.

Mit ätherischer Salzsäure fällt es aus seiner absolut ätherischen Lösung in prächtigen roten Nadeln. Diese lösen sich sehr leicht in Alkohol und Wasser mit ebenfalls Oliv-Rot-Fluoreszenz nach Art des Tolazins. — Die gefärbten Salze sind wie dort merichinoid und durch Autooxydation entstanden.

Durch verdünnte wässerige Salzsäure wird Thalloperazin nicht gelöst.

B. Benzidinumlagerung.

1. Beim Tetraphenylhydrazin.

Daß bei Einwirkung von Säure auf Tetraphenylhydrazin Diphenylbenzidin auftritt, hatte schon Wieland mit Gambarjan [14]) beobachtet. Da sie es jedoch nur in geringem Betrage erhalten hatten, versuchte ich eine glattere Benzidinumlagerung zu erzielen.

6 g Tetraphenylhydrazin in Benzol gelöst wurden mit 100 ccm 25%iger wässeriger Salzsäure über Nacht geschüttelt. Die entstandene Emulsion, Benzol-, wässerige Lösung und einen

13a) Nach Hollemann, Lehrb. d. org. Chemie, 12. Aufl. 1915.
14) B. 39, S. 1500 und Diss. von Gambarjan, München 1908.

flockigen grünen Niederschlag enthaltend, trennte man durch Faltenfilter und Scheidetrichter. Das Benzidin befand sich in der salzsauren Lösung und in dem grünen Niederschlag. Man zersetzte diese gemeinsam mit Natronlauge und erhielt nach Entfernung von Diphenylamin mit Wasserdampf durch mehrmaliges Auskochen mit Äther daraus 0,45 g (= 7,5%) Diphenylbenzidin (Smp. nach Umkristallisation aus Toluol = 243,5°, Mischprobe). (Der Rückstand der Ätherauszüge konnte nicht identifiziert werden. — Die benzolische Spaltlösung von gelbbraun-grüner Fluoreszenz enthielt außer Diphenylamin ein chlorhaltiges braunes Produkt. Von Diphenylamin wurden im ganzen etwa 2,5 g gewogen.)

Bei Anwendung von 7%iger wässeriger Salzsäure (15 ccm auf 1 g Hydrazin) zu dem Umlagerungsversuch blieb nach Schütteln über Nacht der größte Teil des Hydrazins unverändert (aus 2 g wurden 1,7 g zurückgewogen). Diphenylbenzidin war in dem in Toluol schwerst löslichen Anteil nicht nachweisbar. Das zurückerhaltene Produkt roch etwas nach Diphenylamin.

2. Chinobenzidin.

Unter denselben Bedingungen, die bei Tetraphenylhydrazin kaum eine Veränderung, bei den Hydrazinen der beiden p-substituierten Tetrahydrochinoline vollkommene Spaltung bewirken, findet bei N,N'-Ditetrahydrochinolyl fast ausschließliche Benzidinumlagerung statt.

20 g N,N'-Ditetrahydrochinolyl in Äther gerade gelöst werden mit 300 ccm 7%iger wässeriger Salzsäure über Nacht geschüttelt. Es fällt dabei ein rötlich gefärbtes Salz aus (= 22 g). Daneben tritt der bei der Spaltung des Hydrazins schon mehrmals erwähnte braunrote amorphe Körper auf, der teils mit dem festen Salz vermengt beim Umkristallisieren desselben zurückbleibt, teils aus der wässerig-salzsauren rotgelben Spaltmutterlauge mit Natriumazetat ausfällt. Aus der noch gelben ätheri-

schen Lösung erhält man nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers eine geringe Menge eines schmierigen gelbroten Öls, das mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und beim Kochen in Naphthalin die Hydrazin-Reaktionen gibt.

Das rohe, rötlich gefärbte salzsaure Salz der entstandenen Benzidinbase wird aus Wasser umkristallisiert, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Die amorphe rote Verunreinigung bleibt ungelöst zurück. Aus der klar filtrierten Lösung scheidet sich nach etwa einstündigem Stehen in Eiswasser eine reichliche Kristallisation rein weißer Nadeln ab. Das so gereinigte Salz wird wieder in Wasser aufgenommen und daraus bei äußerer und innerer Eiskühlung mit verdünnter Sodalösung die Base freigemacht, die dabei in rein weißen Flocken ausfällt. Aus der Umkristallisationsmutterlauge des salzsauren Salzes erhält man die Base auf dieselbe Weise mit schwacher Rötlichfärbung. Die angewandten 20 g des Hydrazins ergaben 15 g reines Chinobenzidin (aus umkristallisiertem Salz) + 3,5 g unreines Benzidin (aus der Mutterlauge des Salzes), also 92% der theoretischen Ausbeute.

Zur Umkristallisation der Base verwendet man absoluten Alkohol oder besser Azeton. Sie bildet rein weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 128—129°.

0,1220 g Subst.: 0,3670 g CO_2; 0,0832 g H_2O. —
1. 0,1153 g Subst.: 11,0 cc N (19°, 727 mm).
2. 0,1287 g Subst.: 12,8 cc N (19°, 704 mm).[15])

$C_{18}H_{20}N_2$. Ber.: C 81,74; H 7,63; N 10,61.
Gef.: 1. C 82,04; H 7,63; N 10,67,
2. N 10,77.

Das Chinobenzidin ist ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, in Äther nicht sehr leicht.

In saurer Lösung rufen Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid oder Bichromat, die je nach der Konzentration gelbrote oder rotgelbe Färbung seines holochinoiden Salzes hervor. Mit Brom entsteht Fällung des gelbroten Perbromids.

Die gleiche Farbe tritt auf, wenn man das Chinobenzidin

15) Analyse von Herrn Waldschmidt.

in konzentrierter Schwefelsäure löst. Sie behält beim Verdünnen ihren Ton im Gegensatz zu der bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf N,N'-Ditetrahydrochinolyl entstehenden, die durch Zugabe von wenig Wasser blutrot wird.

Vergleichende Untersuchung der meri- und holochinoiden Salze von Dimethylbenzidin und Chinobenzidin.

Zum Vergleich des Verlaufs der Oxydation des Chinobenzidins in saurer Lösung mit dem von Willstätter und Kalb[16]) festgestellten Verhalten des Dimethylbenzidins[17]) wurden je $^1/_{100000}$ Mol. beider Salze und $^1/_{100}$ n-Brom- und Zinnchlorürlösung verwandt.

Beide zeigen die gleichen Erscheinungen, wenn die Salzsäure des Chinobenzidins vorher durch Natriumazetat abgestumpft wird: Grünfärbung bis zur merichinoiden Oxydationsstufe, am schönsten bei dieser, die durch das zweite Äquivalent von Brom in das Rotgelb des Holochinoids übergeht. Reduktion mit Zinnchlorürlösung liefert analog in beiden Fällen die umgekehrte Farbfolge. Wird jedoch die Salzsäure des Chinobenzidinsalzes nicht durch Natriumazetat gebunden, so tritt die bei der Oxydation sich zeigende (hier nicht rein grüne, sondern olivgrüne) Farbe des Merichinoids wegen des in der Lösung dann vorhandenen überschüssigen Bromwasserstoffs bei der Reduktion nicht wieder auf. Dies wird nämlich schon durch Mehrzugabe von einem halben Äquivalent Mineralsäure unter Umschlagen der Farbe in das Gelb des chinoiden Salzes vollkommen gespalten, während das Merichinoid des Dimethylbenzidins hierbei bestehen bleibt, auch wenn man noch ein halbes Äquivalent Mineralsäure zusetzt, wobei dann der Ton allerdings oliv wird. Es ist also das merichinoide Salz des Chinobenzidins gegen Mineralsäure wesentlich unbeständiger als das des Dimethylbenzidins.

Dinitroso-Chinobenzidin.

16) B. 37, S. 3773.

17) Für die gütige Überlassung eines Originalpräparates bin ich Herrn Geheimrat Willstätter zu grossem Dank verpflichtet.

Man führt die Benzidinbase in ihr Dinitrosoderivat über, indem man sie in Alkohol löst, einige Tropfen konzentrierter Salzsäure, dann Wasser unter Erwärmen bis zur Lösung des Chlorids zugibt und in die unterkühlte Lösung einen geringen Überschuß der theoretisch nötigen Menge konzentrierter Natriumnitritlösung einfließen läßt. Das Nitrosamin fällt als schön gelber Körper aus. Die Rohausbeute ist quantitativ.

Zur Reinigung ist wiederholte Umkristallisation (aus Benzol) erforderlich, aus dem das Dinitrosochinobenzidin in goldgelben rechteckigen breiten Stäben ausfällt. Es schmilzt bei 196° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit, beginnt dunkler zu werden bei 192°.

20,180 mg Subst.: 49,730 mg CO_2; 10,700 mg H_2O.[18]) — 0,1541 g Subst.: 23,6 cc N (17°, 723 mm).

$C_{18}H_{18}N_4O_2$. Ber.: C 67,03; H 5,53; N 17,40 %.
Gef.: C 67,21; H 5,93; N 17,10.

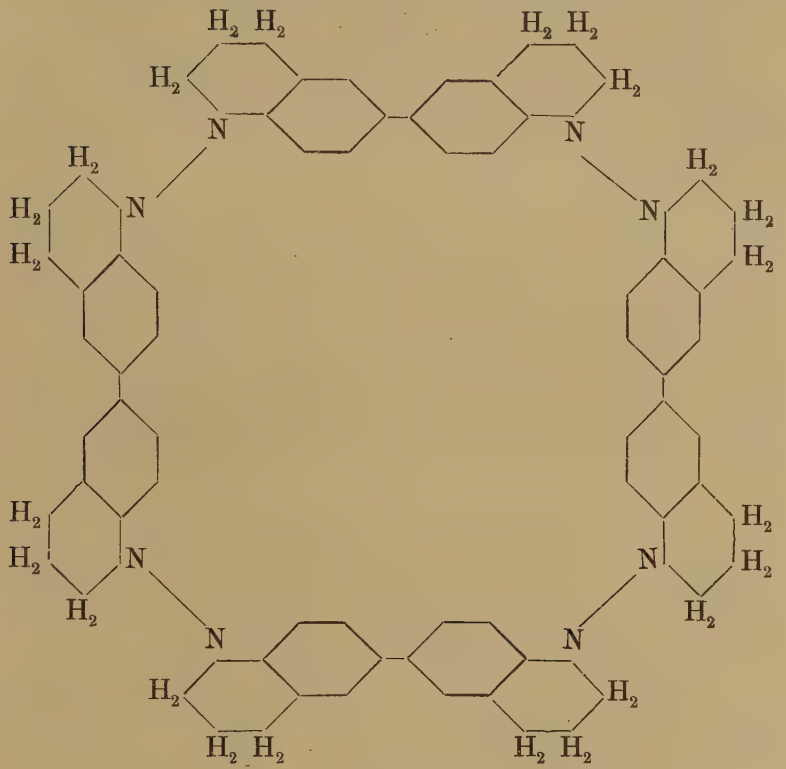
Das Nitrosamin ist sehr schwer löslich in Äther, Azeton, Essigester, ziemlich schwer in heißem Benzol, sehr schwer in kaltem. In Chloroform ist es heiß leicht löslich, mit Äther daraus fällbar. — Konzentrierte Schwefelsäure löst das Nitrosamin mit gelbroter Farbe ohne Gasentwicklung.

In Benzoesäureester gekocht spaltet es Stickoxyd ab (Reaktion auf Jodkali-Stärkepapier).

---

18) Halbmikroanalyse des chem. Laboratoriums v. H. Dr. Weil.

C. Tetrahydrazin aus Chinobenzidin.



Die Dehydrierung des Chinobenzidins führt zum den Bishydrazinen aus Diphenyl- und Ditolyl-benzidin ähnlichen Tetrahydrazin.

Sie wurde mit Kaliumpermanganat in Azeton oder mit Silberoxyd in Pyridin-Ätherlösung ausgeführt.

a) Mit Kaliumpermanganat in Azeton:

In die Azetonlösung des Chinobenzidins trägt man die berechnete Menge in Azeton gelösten Kaliumpermanganats ein. Der Niederschlag wird abgesaugt und der Braunstein durch gründliches Digerieren mit schwefeliger Säure daraus gelöst. Den zurückbleibenden getrockneten gelblichweißen Körper kocht man vereinigt mit dem aus der Azetonlösung erhaltenen etwas dunk-

leren Anteil mit Benzol aus und filtriert die Lösung von den rotgelben Flocken und eventuell noch vorhandenem Braunstein ab. Darauf fällt man das Tetrahydrazin mit Gasolin aus.

b) Sicherer wird die Oxydation des Chinobenzidins zum Tetrahydrazin in Pyridin-Äther mit Silberoxyd bewirkt, da bei der Behandlung mit schwefeliger Säure nach a) leicht Zersetzung des Tetrahydrazins eintritt.

2,6 g Chinobenzidin in 15 ccm Pyridin[19]) und 10 ccm Äther gelöst werden mit 3,5 g Silberoxyd 4½ Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Den Silberniederschlag wäscht man mit Pyridin aus, etwa 6 mal; die abfließende Pyridinlösung ist noch schwach gelb (dieser Rest wird vernachlässigt). Die klar filtrierte Pyridin-Ätherlösung versetzt man mit Äther oder Gasolin zur Fällung des Tetrahydrazins (auch durch Alkohol absol. tritt diese Fällung ein). Nach Absitzen der gelbweißen Flocken werden diese abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute = 1,6 g (62%).

Zur Reinigung wird das Tetrahydrazin möglichst schnell in siedendem Benzol gelöst oder, da in der Hitze immer teilweise Zersetzung eintritt, besser bei Zimmertemperatur in Chloroform gelöst und mit Gasolin oder Äther gefällt.

Das Tetrahydrazin bildet einen gelblichweißen, in dünner Schicht farblosen amorphen Körper. Es schmilzt bei 172° zu einer zähen roten Flüssigkeit.

0,1184 g Subst.: 0,3562 g CO_2; 0,0746 g H_2O. —
0,1162 g Subst.: 11,4 cc N (24°, 723 mm).
$C_{72}H_{72}N_2$. Ber.: C 82,38; H 6,92; N 10,70.
Gef.: C 82,05; H 7,05; N 10,72.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Bromoform (Konstante = 143)[20]) möglichst rasch und bei Vermeidung längeren Erwärmens der Lösung auf Zimmertemperatur ausgeführt, da sonst leicht Zersetzung der Substanz unter Abscheidung rotbrauner Flocken eintritt.

19) von Kahlbaum.
20) E. Fischer und Freudenberg, C. 1913 I, S. 1875.

1. 0,1068 g Subst.; 51,63 g Bromoform; $\Delta = 0{,}027^0$.
   Gef.: M = 1121.
2. 0,2502 g Subst.; 51,62 g Bromoform; $\Delta = 0{,}062^0$.
   Gef.: M = 1118.
3. 0,5310 g Subst.; 51,62 g Bromoform; $\Delta = 0{,}140^0$.
   Gef.: M = 1051.
4. 0,2026 g Subst.; 27,68 g Bromoform; $\Delta = 0{,}085^0$.
   Gef.: M = 1231.

$C_{72}H_{72}N_8$. Ber.: M = 1048.

Das Tetrahydrazin ist in Chloroform und Pyridin sehr leicht bei Zimmertemperatur, in Benzol heiß ziemlich leicht, kalt schwer löslich, durch Äther, Gasolin wird es gefällt.

Die Farbe der Lösungen ist je nach der Konzentration dunkelgelb- bis hellgelb-grün fluoreszierend.

Das Tetrahydrazin wird von Eisessig unter Oliv-, dann Dunkelgrünfärbung, von konzentrierter Salzsäure unter Dunkelrotfärbung aufgenommen.

Reduktion des Tetrahydrazins.

Das Tetrahydrazin wird in Eisessig gelöst, dann konzentrierte Salzsäure zugegeben und mit Zinkstaub unter Schütteln erwärmt. Die auf Zugabe der Salzsäure dunkelrot gewordene Lösung färbt sich nach etwa 5 Minuten hellgelb. Man setzt Wasser zu und kocht zur Lösung des ausfallenden Niederschlags. Nach Absaugen vom Zinkstaub läßt man das Salz daraus wieder auskristallisieren. Aus diesem wird das vermutlich entstandene Chinobenzidin in der gewohnten Weise freigemacht und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Noch unrein kommt es zum geringen Teil kristallinisch, hauptsächlich flockig heraus. Es beginnt deshalb schon bei 114 ^{0} zu sintern und ist bei 127 ^{0} geschmolzen (Schmelzpunkt von Chinobenzidin = 128—129 ^{0}).

Anhang: Molekulargewichtsbestimmung von Diphenyl-dibiphenylen-bis-hydrazin.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Bishydrazins wurde in Bromoform (Gefrierpunktskonstante = 143)[21]) möglichst

21) E. Fischer und Freudenberg, C. 1913 I, S. 1875.

schnell vorgenommen, denn nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung dunkelgrüner amorpher Flocken.

0,1115 g Subst.; 57,30 g Bromoform; $\Delta = 0{,}036^0$.

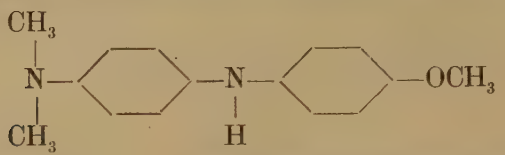
$C_{48}H_{36}N_4$. Ber.: M = 668.

Gef.: M = 643.

Abschnitt III.

Sym. p,p'-Dimethoxy-p,p'-bisdimethylamido-tetraphenylhydrazin.

1. p-Methoxy-p-dimethylamidodiphenylamin [22]).



25 g Jodanisol, 17 g Acetyldimethyl-p-phenylendiamin, 8 g Kaliumkarbonat, 0,3 g Kupferbronze, 0,1 g Jod in 125 ccm Nitrobenzol werden 18 Stunden lang unter Einleitung von Kohlensäure rückfließend gekocht. Nach Vertreibung des Nitrobenzols mit Wasserdampf extrahiert man das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit Äther, der das entstandene Diarylacetylamin aufnimmt. Zur Abspaltung der Acetylgruppe kocht man es mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 25 g Zinnchlorür 2 Stunden am Rückflußkühler. (Ist hiernach noch eine nennenswerte Menge Acetylderivat zurückgeblieben, so wird die Verseifung mit den entsprechenden Mengen Zinnchlorür und Salzsäure wiederholt.) Aus der durch Glaswolle von den wenigen braunen Schmieren abfiltrierten Lösung kristallisiert durch Zusatz von Wasser und Äther nach einigem Stehen das Zinnchlorürdoppelsalz der Base aus. Man löst es in heißem Wasser und trägt die unterkühlte Lösung in eisgekühlte überschüssige Natronlauge ein. Die Base fällt dabei fest aus. Zur Trennung von evtl. beigemengter ätherunlöslicher Substanz nimmt man sie dann zweckmäßig in Äther auf. Die Rohausbeute an Base beträgt 37,5 %, berechnet auf Acetyldimethylamidophenylendiamin.

22) S. Goldberg, B. 40, S. 4541; vgl. auch Wieland, B. 41, S. 3493.

Die Umkristallisation kann durch Alkohol absol. oder Essigester bewirkt werden, wobei aber etwa die doppelte- bis dreifache der zur Lösung erforderlichen Menge Lösungsmittel zur Entfernung der dunkelblauen Schmieren nötig ist. - Viel besser wird aus Ligroin umkristallisiert, von dem die blauen Schmieren nicht aufgenommen werden.

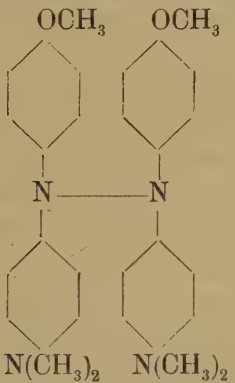
Die Base kristallisiert in schönen rein weißen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt ist 78°, sie beginnt zu sintern bei 76°.

0,1383 g Subst.: 0,3772 g CO_2; 0,0933 g H_2O. —
0,1466 g Subst.: 15,4 cc N (21°, 720 mm).
$C_{15}H_{18}ON_2$. Ber.: C 74,38; H 7,44; N 11,57.
Gef.: C 74,38; H 7,55; N 11,56.

Die Base ist spielend löslich in Äther, in heißem Alkohol und Essigäther. In kaltem Ligroin ist sie sehr schwer löslich.

Durch Oxydation der Base in saurer Lösung entsteht das dem Bindschedler'schen Grün analoge dunkelblaue Salz.

2. Darstellung des Hydrazins.



Die Darstellung des Hydrazins erfolgt durch Oxydation der Base nach der Vorschrift Wielands[23]) für Tetramethyl-p-diamidodiphenylamin:

3 g Base in 3,6 g Pyridin[24]) und 12 ccm absolutem Äther gelöst werden nach Zugabe von 1,8 g frisch ausgeglühtem Natriumsulfat in guter Kochsalz-Kältemischung mit im ganzen

23) B. 48, S. 1088.
24) I von Kahlbaum,

2,4 g Silberoxyd geschüttelt in Teilen von 2 mal 0,6 g je eine halbe Stunde, dann 1,2 g eine Stunde lang. In der bei gut gelungener Oxydation oliv-, nicht rotbraunen Pyridin-Ätherlösung sieht man das Hydrazin als helle Kristallisation. Der Niederschlag wird, sorgfältig vor Luftfeuchtigkeit geschützt, abgesaugt und mit auf — 15° vorgekühltem Äther gewaschen, bis dieser schwach hellgelb abläuft. Zur Trennung der Hauptmenge des Hydrazins von Natriumsulfat, Silber und dem überschüssigen Silberoxyd, das das Mißlingen vieler Umkristallisationsversuche bewirkte, schlämmt man den Niederschlag in einer geräumigen Glasschale mit kaltem Ligroin mehrmals auf. Das Rohprodukt des Hydrazins wird im dunklen, evakuierten Exsikkator kurze Zeit getrocknet. Dann kristallisiert man es um.

Es wird hierzu in trockenem, reinen Chloroform bei Zimmertemperatur gelöst (etwa 0,8 g in 2 ccm), die Lösung vorsichtig in ein in Kältemischung von −15° stehendes Röhrchen abgesaugt und mit kaltem Äther nachgespült. Die Farbe der Chloroformlösung muß braun mit einem Stich in oliv oder braungrün sein. Ist sie rot, so ist Zersetzung eingetreten und es fallen anstatt des Hydrazins auf Zugabe von Äther Schmieren. Zur Fällung des Hydrazins versetzt man die Chloroformlösung mit kaltem Äther. Nach kurzem Stehen in der Kältemischung von −15° und Reiben mit dem Glasstab oder Impfen kristallisiert das Hydrazin in reichlicher Menge aus. Nach ½ Stunde wird es abgesaugt und mit kaltem Äther (etwa 3 mal) gewaschen, bis dieser ganz schwach hellgelb bis farblos abläuft. Unter den zahlreich unternommenen Umkristallisationsversuchen mit anderen Solventien glückte nur ein einziger mit Benzol, das zur Lösung des Hydrazins schnell auf etwa 50° erwärmt und dann mit Äther-Gasolin in der Kältemischung versetzt wurde. Es war jedoch nicht möglich diese Umkristallisationsart zu wiederholen.

Auf diese oder die gewöhnliche Weise gereinigt bildet das Hydrazin eine grauweiße Kristallisation, bestehend aus quadratischen Prismen einheitlichen Aussehens. Es schmilzt bei 93°, wird dunkler bei 91°, sintert ab 92°. Beim Stehen (natürlich immer im dunklen evakuierten Exsikkator aufbewahrt) zersetzt es sich allmählich, was folgende Schmelzpunktsproben zeigen.

Dabei geht seine Farbe in hellbraun über. Ein 30 Stunden altes Präparat schmilzt bei 82°, kurz vorher dunkelbraun werdend. Ein 2½ Tage altes Präparat (noch mehr grau als hellbraun aussehend) schmilzt ebenfalls bei 82°, ganz allmählich dunkler werdend schon ab 70°. Ein hellbraun aussehendes 4 Tage altes Präparat schmilzt bei 70°, ab 65° dunkler werdend und sinternd. Ein nochmals umkristallisiertes, nach der ersten Umkristallisation etwas gestandenes Präparat schmilzt bei 89°, allmählich dunkler werdend ab 83°.

1. (Schmelzpunkt = 92°, einige Grade vorher weich werdend)
   0,1144 g Subst.: 0,3064 g CO_2; 0,0743 g H_2O.
   Gef.: C 73,04; H 7,27.
2. (Schmelzpunkt = 89,5°, Dunklerfärbung ab 83°)
   0,1344 g Subst.: 0,3602 g CO_2; 0,0812 g H_2O.
   Gef.: C 73,09; H 6,76.
3. (Schmelzpunkt = 92°)
   0,1520 g Subst.: 0,4037 g CO_2; 0,0938 g H_2O.
   Gef.: C 72,43; H 6,91.
4. (Schmelzpunkt = 91°, Beginn der Sinterung bei 89°)
   0,1116 g Subst.: 0,2941 g CO_2; 0,0680 g H_2O.
   Gef.: C 72,37; H 6,82.
5. (Schmelzpunkt = 90,5°, Beginn der Sinterung bei 89°)
   0,1063 g Subst.: 0,2829 g CO_2; 0,0661 g H_2O.
   Gef.: C 72,58; H 6,96.
   0,1322 g Subst.: 13,7 cc N (23°, 712 mm).
   $C_{30}H_{34}O_2N_4$. Ber.: C 74,64; H 7,11; N 11,62.
   Gef.: N 11,17.

Die Analysen wurden unter verschiedenen Bedingungen mit frischen und in jeder Hinsicht zuverlässig behandelten Präparaten angestellt. Für ihre Abweichung vom theoretischen Wert gibt es nur 2 Erklärungen: Entweder konstante Schwerverbrennlichkeit des Hydrazins oder ein Gehalt von 1 Mol. Kristallchloroform auf 8 und 10 Moleküle Hydrazin, worauf sie stimmen; allerdings waren die angestellten Beilsteinproben immer negativ.

Das Hydrazin ist in Chloroform und Pyridin spielend, in Äther schwer, in Ligroin sehr schwer löslich, in Gasolin unlöslich, in Benzol ziemlich löslich. Durch Alkohol wird es zersetzt.

3. Dissoziation des Hydrazins.

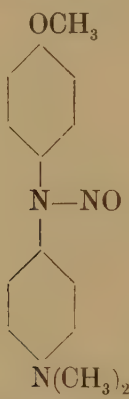
a) Subjektive Versuche.

Die Dissoziation des Hydrazins in seinen Lösungen zeigen die folgenden beiden subjektiven Versuche:

1. Von zwei Proben einer Benzollösung des Hydrazins wird die eine auf etwa 60° erwärmt. Die Farbe schlägt von gelb in einen oliven Ton um. Beim Abkühlen in Eis geht dieser in gelb zurück mit einem Stich ins Rötliche. Die andere Probe dient zum Vergleich.

2. Von zwei gleichen Raumteilen der Benzollösung des Hydrazins wird der eine mit Benzol, der andere mit der gleichen Menge Ligroin versetzt. Letztere Lösung zeigt besonders bei axialer Durchsicht ein helleres Gelb wie erstere.

b) Anlagerung von Stickoxyd an das Hydrazinradikal.



Zur Anlagerung von Stickoxyd an das Radikal des Hydrazins verwendet man die Chloroform-Äthermutterlaugen der Umkristallisation. Man stellt sie in Kochsalz-Kältemischung und leitet wie gewöhnlich in völlig luftfreier Kohlensäureatmosphäre Stickoxyd ein, bis es nicht mehr absorbiert wird. Die dunkelolivbraunen Lösungen werden dabei helloliv oder hellgelb. Man läßt sie, nachdem das überschüssige Stickoxyd durch einen Kohlensäurestrom verdrängt ist, in offener Schale an der Luft verdunsten. Je nach der Reinheit der Lösungen bleibt eine dunkelbraune bis gelbe Kristallisation oder eine dunkelbraune,

oft grünliche, nach Dimethylamin riechende Schmiere zurück. Diese wird nach Anreiben mit absol. Alkohol und einigen Stehen kristallinisch.

Das p-Dimethylamino-p-methoxy-diphenylnitrosamin kristallisiert man aus 96%igem Alkohol um, in dem es in der Kälte wesentlich schwerer löslich ist als in absolutem. Daraus erhält man es in schönen gelbgrünen Kristallen. Ihr Schmelzpunkt war 95,5° mit beginnender Sinterung bei 92,5°.

1. 0,1146 g Subst.: 0,2834 g CO_2; 0,0638 g H_2O.
2. 0,1048 g Subst.: 0,2584 g CO_2; 0,0580 g H_2O.

$C_{15}H_{17}O_2N_3$. Ber.: C 66,37; H 6,32.
Gef.: 1. C 67,44; H 6,23.
2. C 67,25; H 6,19.

Eine weitere Reinigung der Substanz vor der zweiten Elementaranalyse war wegen ihrer geringen Menge nicht mehr möglich. Doch konnte eine kleine Probe des Nitrosamins nochmals umkristallisiert werden und zeigte dann den Schmelzpunkt 95—97,5°.

c) Versuch zur Feststellung der Konzentration der freien Radikale durch Molekulargewichtsbestimmung des Hydrazins.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Hydrazins bewegten sich wie die Analysen um zwei Mittelwerte. Sie wurden in Benzol mit ganz frischen Präparaten vorgenommen (Konstante = 53°)[25]).

1. 0,1424 g Subst.; 16,62 g Benzol; $\Delta = 0{,}105°$. Gef.: M = 432
2. 0,2780 g Subst.; 16,62 g Benzol; $\Delta = 0{,}205°$. Gef.: M = 432
3. 0,1049 g Subst.; 16,58 g Benzol; $\Delta = 0{,}082°$. Gef.: M = 409
4. 0,1826 g Subst.; 16,58 g Benzol; $\Delta = 0{,}149°$. Gef.: M = 392
5. 0,1306 g Subst.; 15,74 g Benzol; $\Delta = 0{,}112°$. Gef.: M = 393

Mittelwert = 414

$C_{30}H_{34}O_2N_4$. Ber.: M = 482.

Aus dem gefundenen höheren Molekulargewicht (= 432) ergibt sich ein Dissoziationsgrad des Hydrazins von 12%, aus dem Gesamtmittel (= 414) ein solcher von 16%. Der mögliche Ge-

25) Nach Hollemann, Lehrbuch der org. Chemie, 12. Aufl. 1915.

halt des Hydrazins an Chloroform würde den Betrag der freien Radikale auf 7% und 8% reduzieren. Ein bestimmter Wert des Dissoziationsgrades beim vorliegenden Hydrazin war also leider nicht zu erhalten. Er kann sich jedenfalls nicht wesentlich von dem des Tetra-(dimethylamido)-Derivates unterscheiden, wie der qualitative Vergleich beider Hydrazine lehrte.

4. Einige Reaktionen des Hydrazins und seiner Radikale.

Reaktion gegen Wasser.

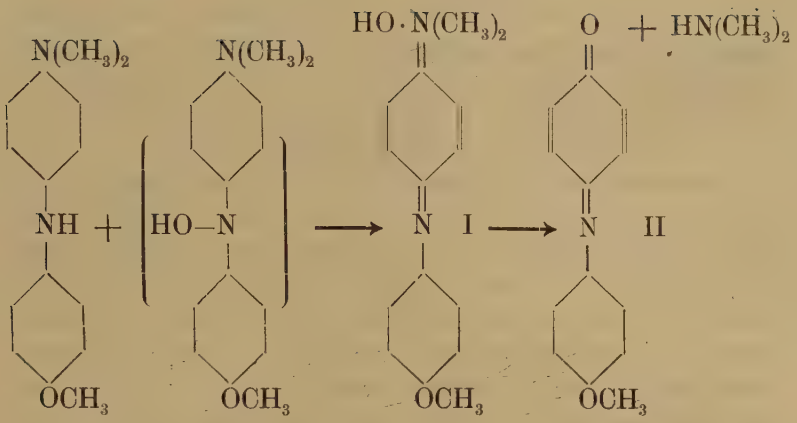
Besonders charakteristisch für das Hydrazin und für seinen Nachweis geeignet ist das Verhalten seiner Radikale gegen Wasser.

Wird eine Hydrazinlösung mit Wasser durchgeschüttelt, so tritt Violettfärbung der wässerigen Schicht ein (jedenfalls quartäre Ammoniumbase, I), die nach kurzer Zeit verschwindet, und unter Abspaltung von Dimethylamin in rot übergeht, das sich auch der Ätherlösung mitteilt (jedenfalls Chinonanisil, II). Dieser Vorgang kann mit einer Lösung durch erneutes Schütteln einige Male wiederholt werden, bis dann alles Hydrazin zersetzt ist. Dimethylamin gibt sich in der wässerigen Lösung durch seinen Geruch und Bräunung von Kurkumapapier kund. – Wird die Benzol- oder Ätherlösung nach ihrer Abtrennung mit Säure versetzt, so entsteht tiefe Blaufärbung, eine weitere Stütze für den im theoretischen Teile angenommenen Reaktionsverlauf: Das Oxydationsmittel für das in ihr enthaltene Diarylamin bildet hiernach das Chinonanisil. Dieses selbst konnte bei der kleinen zur Verfügung stehenden Menge auch nicht als Leukoverbindung isoliert werden.

Einwirkung von Alkohol.

Durch Alkohol setzen sich die Radikale offenbar in analoger Weise um.

Das Hydrazin wird von Alkohol langsam unter Zersetzung aufgenommen. Die Lösungsfarbe geht dabei über blauviolett (quartäre Ammoniumbase) und rotviolett in das bekannte Dunkelkarmin (Chinonanisil) über, das auch mit Wasser entsteht. Dimethylamin wurde auch hier nachgewiesen.



Verhalten des Hydrazins gegen Säuren.

Im Gegensatz zu den bisherigen (von der Selbstzersetzung und „Hydrolyse" sicher erwiesenen und bei der „Alkoholyse" wahrscheinlichen) Radikalreaktionen greifen Säuren nach den allgemeinen Erfahrungen am ganzen Hydrazinmolekül selbst mit größter Leichtigkeit an. (Ob sie sich gleichzeitig an die sättigungsbedürftigen Radikale anlagern oder diese sich schneller zur Wiederherstellung des durch die Spaltung des Hydrazins gestörten Gleichgewichts zu diesem vereinigen, ist bisher noch nicht bekannt.)

Die Säure wird zunächst von den basischen Paragruppen des Hydrazins gebunden. Die dadurch entstehenden Salze sind in wasserfreier Lösung beständig: Salzsäure z. B. fällt aus einer absolut ätherischen Lösung des Hydrazins weiße Salzflocken, Eisessig verursacht kaum Färbung (durchsichtig hell kornblau).

Bei Anwendung wässeriger Säuren jedoch genügt infolge teilweiser hydrolytischer Spaltung der bezeichneten Salze die Sättigung mit p-Säuregruppen nicht zur Stabilisierung des Moleküls: Es zerfällt. Dies zeigt die hierbei eintretende tiefe Blaufärbung an. Auf den wahrscheinlichen Charakter des blauen Salzes wurde bereits im theoretischen Teile hingewiesen.

Nachtrag zu Abschnitt III.

Versuche zur Darstellung von 2,4-2',4'-Dimethylamidodiphenylamin nach Art der Darstellung von p,p'-Dimethylamidodiphenylamin.[26])

Die Versuche zur Erlangung der gewünschten Base schlossen sich vollständig an die Methode der Darstellung von p,p'-Dimethylaminodiphenylamin, der Leukobase von Bindschedler's Grün, an.

Wie dort das p-Nitroso-dimethylanilin wurde also hier zunächst das entsprechende 1-Nitroso-2,4-tetramethylphenylendiamin[27]) der Reduktion mit Zinkstaub in schwach saurer Lösung ohne Erwärmung unterworfen, die auch glatt von statten ging: Die tiefrote Lösung des Nitrosokörpers wurde über violett ganz farblos.

Bei „Zusammenoxydation" der erhaltenen Reduktionslösung mit salzsaurem Tetramethyl-m-phenylendiamin[28]), die auch unter den bewährten Bedingungen der Bindschedlerschen Grün-Darstellung, außerdem mit der Variation von Ersatz des Bichromats durch Brom (mit den gleichen Resultaten) vorgenommen wurde, ergaben sich violette bis rote Farbtöne. Das erwartete Zinkchloriddoppelsalz fiel nur aus konzentrierter Lösung in geringer Menge fest aus; beim Absaugen verschmierte es meist. Auch mit Eisenchlorid war kein Doppelsalz zu erhalten. Das Farbsalz schien also keine Neigung zur Bildung eines Doppelsalzes zu haben oder dieses zu leicht löslich zu sein. Ich versuchte deshalb das angestrebte 2,4-2',4'-Dimethylamidodiphenylamin aus der Oxydationslösung direkt zu isolieren und ließ sie zu diesem Zweck in Hydrosulfitlauge einfließen. Dabei fiel unter beträchtlicher

26) Wieland, B. 48, S. 1087.

27) Pinnow und Wegner, B. 30, S. 3111.

28) Anstelle der Methylierung des bromwasserstoffsauren m-Phenylendiamins mit Methylalkohol im Einschlußrohr nach Pinnow (Ausbeute = 79,7 %) wurden der größeren Einfachheit halber Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat angestellt, die jedoch den Nachteil viel geringerer Ausbeute hatten (25 %), da bei der notwendigen Spaltung des erhaltenen quartären Ammoniumsalzes durch Alkalidestillation großenteils Zersetzung der quartären Base unter Abtrennung von Trimethylamin stattfand.

Ammoniakentwicklung ein Beweis, daß die Amidogruppe des 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzols mindestens zum Teil nicht indaminartig mit dem zweiten Benzolkern verkettet war, sondern noch in primärer Form vorhanden sein mußte — ein braunes schmieriges Produkt aus, das seiner Abtrennung durch Filtration oder Ausziehen mit einem Lösungsmittel infolge starker Emulsionsbildung die größten Schwierigkeiten entgegensetzte. Der Rückstand der ätherischen Lösung war braun und schmierig und konnte durch Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallinisch erhalten werden. Zur Reinigung wurde er deshalb wieder in absol. Äther ausgenommen und mit etwa 5%iger ätherischer Salzsäure fraktioniert gefällt. Zunächst setzten sich dunkle, schmierige Salzflocken ab, aus dem Filtrat war ein hellrötliches Salz zu erhalten. Dieses wurde abgesaugt und rasch in den Exsikkator gebracht, worin es aber nach etwa 5 bis 10 Minuten langer Verbindung desselben mit der Wasserpumpe zu einer dunkelroten Masse zerfloß. Es ließ sich jedoch durch Verreiben mit absol. Alkohol regenerieren und konnte diesmal durch Vorschaltung eines Chlorkalziumrohrs an den Exsikkator vor dem Verschmieren bewahrt werden. Der Charakter des Salzes war nun leicht festzustellen. Es gab nämlich mit Brom keine Färbung, wie sie bei dem gesuchten Leukoindamin hätte eintreten müssen. Durch Freisetzen seiner Base erhielt man den unverkennbaren Geruch des Tetramethyl-m-phenylendiamins, das sich auch in der Bildung des dunkelroten Nitrosokörpers mit Natriumnitrit und Salzsäure kundgab und in der Zerfließlichkeit seines salzsauren Salzes mit dem vorliegenden Produkt übereinstimmt. Übrigens nahm die rote Lösung des salzsauren Nitroso-tetramethyl-m-phenylendiamins nach kurzer Zeit Violettfärbung an, die, wie sich später zeigte, das reine 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol wie mit allen Oxydationsmitteln so auch mit Natriumnitrit in saurer Lösung gibt. Es waren also die unveränderten Ausgangskörper in dem Reaktionsprodukt nachweisbar, der letztere allerdings in geringer Menge, da er bei der Reaktion mit Natriumhydrosulfit in Natronlauge großenteils der Zersetzung anheimgefallen war. In einem späteren Versuch gelang auch sein exakter Nachweis.

Zunächst wurde jedoch zur Gewinnung klarer Verhältnisse das bisher als Zwischenkörper nicht isolierte salzsaure 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol [29]) in Substanz dargestellt und sein Verhalten gegen Oxydation, das von seinem Entdecker Pinnow nicht näher beschrieben ist, untersucht [30]). Das salzsaure Tetramethyl-triamidobenzol gab bei der Oxydation mit allen Oxydationsmitteln einen klaren violetten Ton, der schon vorher bei der Reduktion des salzsauren 1-Nitroso-2,4-tetramethyl-phenylendiamins sowie bei der versuchten „Zusammenoxydation" beobachtet worden war. Ein Umschlag der Farbe, wie er regulär einem merichinoiden Salz zukommen müßte, war auch bei mehrfachen Versuchen mit titrierten Lösungen und bei Abwesenheit von Mineralsäure nie wahrzunehmen. Es lag deshalb die Vermutung nahe, das merichinoide Salz könnte sich in diesem Fall ausnahmsweise nicht durch so starke Farbvertiefung auszeichnen, daß diese sich in einer Änderung der Farbe dem Auge unmittelbar zu erkennen gab, sondern nur ein geringes Vorrücken der Absorptionsbanden gegenüber dem holochinoiden im Spektrum veranlassen. Eine kolorimetrische Messung ergab jedoch für die merichinoide Oxydationsstufe keine größere Farbintensität. Es trat vielmehr bei der Oxydation vom benzoiden zum chinoiden Molekül folgeweise Farbvertiefung ein, die bei der chinoiden Stufe etwa das Doppelte der merichinoiden betrug. Dieselben Erscheinungen boten sich umgekehrt bei der Reduktion.

---

29) Pinnow und Wegner, B. 30, S. 3111.

30) Vorher war auch die Reinheit der Ausgangsmaterialien erwiesen, des Tetramethyl-m-phenylendiamins durch 2 Elementaranalysen:

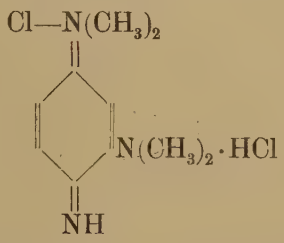
1. 0,2426 g Subst.: 0,6491 g CO_2; 0,2158 g H_2O
2. 0,1762 g Subst.: 0,4719 g CO_2; 0,1599 g H_2O

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73,13; H 9,83
Gef. 1. C 73,00; H 10,00
2. C 73,06; H 10,15,

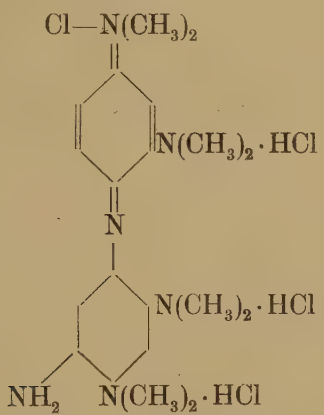
da es bei etwa unvollständig verlaufener Methylierung des m-Phenylendiamins gegenüber niedereren Methylierungsprodukten wegen der Nähe der Siedepunkte weder durch diesen noch durch eine nur ihm zukommende charakteristische Reaktion (rote salzsaure Nitroso- bezw. Nitroso-Nitrokörper bilden auch die andern) zu indentifizieren gewesen wäre, des salzsauren 1-Nitroso-2,4-tetramethylphenylendiamins durch Schmelzpunkt (nach Umkristallisation aus Alkohol = 135°, nach Literatur = 130°, B. 18, S. 877).

Das violette Farbsalz zeigte sich übrigens auch gegen einen Überschuß von Bichromat sehr beständig; (Brom bewirkte allerdings früher seine völlige Zerstörung).

Es handelte sich also offenbar nur um ein Oxydationsprodukt, da mehrere durch verschiedene Farbtöne hätten gekennzeichnet sein müssen. Die Annahme, daß es das einfache chinoide Molekül:



sei, mußte noch erwiesen werden. Es hätte sich ja auch auf Grund großen Additionsbestrebens sofort mit einem zweiten Molekül zusammenlagern [31]) und etwa folgendes Chinonanil:



bilden können, wodurch auch, falls man nicht weitere Kondensationsfähigkeit annimmt, sowohl die mangelnde Neigung des Farbsalzes zur Verbindung mit Tetramethyl-m-phenylendiamin als auch die Ammoniakentwicklung bei Reduktion mit Hydro-

31) S. Willstätter und Piccard, B. 42, S. 1902: Zusammentreten zweier Moleküle p-Amidophenol.

sulfit in Natronlauge erklärt gewesen wäre. Die Reduktion des aus dem salzsauren 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol mit 2 Oxydationsäquivalenten dargestellten Farbsalzes konnte einen einwandfreien Entscheid zwischen Entstehung eines einfachen Chinondiiminsalzes oder eines Indamins liefern. Beide brauchen ja die gleiche Menge Oxydationsmittel zu ihrer Bildung, so daß in keinem Fall unangegriffenes 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol zurückgeblieben wäre. Es wurde deshalb eine abgewogene Menge desselben ($^1/_{100}$ Mol.) mit $^1/_{100}$ Mol. Brom (in titrierter Lösung) oxydiert und mit der entsprechenden Zinnchlorürlösung wieder reduziert. Die Freisetzung der Base erfolgte durch Kristallsoda wie bei Pinnow. Aus der getrockneten ätherischen Lösung schied sich das Salz durch ätherische Salzsäure in violetten Öltropfen ab, die, wie von Pinnow für die Isolierung von salzsaurem 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol angegeben, durch Anreiben mit absol. Alkohol kristallinisch erstarrten. Nach Auswaschen (mit absol. Alkohol, dann Äther) war das Kristallpulver rein weiß und brauchte zur Schmelzpunktsbestimmung gar nicht mehr umkristallisiert zu werden, denn es zeigte denselben Schmelzpunkt wie ein umkristallisierter Teil, nämlich 193 -194°. Dieser kommt auch dem ursprünglichen salzsauren 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol[32]) zu. Auch eine Mischprobe wurde angestellt. Es war dadurch der erwartete und naheliegendste Verlauf der Oxydation zum einfachen chinoiden Molekül erwiesen.

Ungeklärt blieb der Grund der auffallenden Trägheit seiner N-N-Partialvalenzen gegenüber Bildung eines Merichinons und Addition des Tetramethyl-m-phenylendiamins oder auch des Dimethylanilins, das dasselbe Verhalten zeigte, zum Leukoindamin.

Die bei der gemeinsamen Oxydation von salzsaurem 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol und salzsaurem Tetramethyl-m-phenylendamin von dem reinen Violett nach rotviolett

32) In der Abhandlung Pinnows in den Berichten ist als Schmelzpunkt zweifellos infolge eines Druckfehlers 164° angegeben, denn das Präparat wurde genau nach Pinnows Vorschrift dargestellt und zeigte in seinen Eigenschaften mit der von ihm gegebenen Beschreibung vollkommene Übereinstimmung.

oder rot abweichenden Farbtöne fanden eine Erklärung in dem Umstand, daß sich eine Lösung von letzterem Salz nach kurzem Stehen mit Bichromat (nicht mit Brom) in verschiedenen Nuancen von rot färbt, wodurch — auch nicht gleich zu Anfang - die genannten Mischtöne auftreten.

Zu dem vorher erwähnten scharfen Nachweis des aus der Oxydation von salzsaurem 1-Amido-2,4-tetramethyldiamidobenzol zusammen mit salzsaurem Tetramethyl-m-phenylendiamin unverändert hervorgehenden ersteren Körpers wurde ein ganz analoger Versuch angestellt wie mit ihm allein, die Reduktion also auch mit Zinnchlorür in saurer Lösung durchgeführt um seine Zersetzung zu vermeiden. Es traten dabei auch die hinderlichen Schmieren nicht auf. Das aus der Ätherlösung gefällte Gemisch von salzsauren Salzen fiel als braungrünes Öl nieder. Kristallinisch konnte es nur erhalten werden durch Abgießen des Äthers und Zusatz von absol. Alkohol. Dieser nahm zugleich das darin leicht lösliche Tetramethylsalz auf. Der kristallinische Rückstand hatte den Schmelzpunkt = 191°, war also das Chlorhydrat der regenerierten Triaminbase.

Lebenslauf.

Geboren am 10. Mai 1893 als Tochter des Fabrikbesitzers Willy Haas zu Nürnberg, besuchte ich dort eine städtische Mädchenschule und einen vierklassigen Realgymnasialkurs. 1912 legte ich am Realgymnasium zu Würzburg die Reifeprüfung ab. Im Herbst dieses Jahres wurde ich an der Universität Erlangen bei der Philosophischen Fakultät II. Sektion immatrikuliert. Ich besuchte dort neben allgemeinen naturwissenschaftlichen hauptsächlich chemische Vorlesungen und Praktika bei den Herren Professoren O. Fischer, Henrich, Jordis. Nach 2 Semestern setzte ich das Studium an der Münchener Universität fort. Meine weitere Ausbildung daselbst verdanke ich in erster Linie den Herren Professoren v. Baeyer, Dieckmann, v. Groth, v. Röntgen, Wieland, Willstätter. Das chemische Verbandsexamen machte ich im Herbst 1914, das Doktorandum im Wintersemester 1915.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, vor allem Herrn Professor Dr. H. Wieland, auf dessen Anregung ich die vorliegende Arbeit unternahm, für seine liebenswürdige und stets hilfsbereite Leitung auch an dieser Stelle meinen ergebensten und herzlichsten Dank auszusprechen.